

작업환경 측정·분석방법의 국제수준화 연구

-열탈착/GC/FID를 이용한 저농도 BTX 분석의 정확도 및 정밀도 평가를 중심으로-

A Study on internationalization of Sampling and Analysis
Methods in Workplaces



한국 산업 안전공단
산업안전보건연구원

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 연구결과를 1998년도 산업안전보건연구원의 연구사업
중 “작업환경측정분석방법의 국제수준화 연구”에 대한 최종결
과보고서로 제출합니다.

1998. 12

주관 연구부서 : 산업안전보건연구원 산업보건위생연구실

연구 책임자 : 수석연구원 오세민

공동 연구자 : 차 장 박정근

A Study on Internationalization of Sampling and Analysis Methods in Workplaces

- an Evaluation of Accuracy and Precision on Low Levels B, T, X Analysis Using Thermal Desorption/Gas Chromatograph/Flame Ionization Detector

Jung Keun Park and Se Min Oh

Department of Industrial Hygiene, Industrial Health Research Institute

By using thermal desorption/gas chromatograph/flame ionization detector(TD/GC/FID), this study was carried out to evaluate accuracy and precision on low levels(less than 1ppm) Benzene(B), Toluene(T), o-Xylene(X) analysis in an industrial hygiene laboratory.

Limits of detection(LOD) of TD/GC/FID on B, T, X were showed 13.75ng/sample or less. For the accuracy of the method by analytes, the biases were showed 0.9% or less as an absolute value and the coefficients of variance(CV) showed 2.09% or less. Also the accuracy by concentration levels and sorbents(Tenax TA and Chromosorb 106) was evaluated. For the precision on repeatability of peak area and retention time between within-run and between-run of analytical system, It is showed the results of within-run gave better than those of between-run. And the precision on reproducibility between MDHS72 and this study was compared in this paper.

Conclusively LOD of TD/GC/FID was showed a high sensitivity and accuracy and precision on low levels B, T, X analysis using TD/GC/FID were showed good in this study. Therefore it is showed it is possible for TD/GC/FID to evaluate accurately low concentration levels B, T, X of less than 1ppm at indoor or outdoor of workplaces in Korea.

Key Words: thermal desorption, accuracy, precision, bias, coefficient of variance, desorption efficiency, limit of detection, limit of quantity

목 차

I. 서론	1
II. 재료 및 방법	4
1. 재료	4
가. 대상물질	4
나. 흡착제	4
2. 방법	4
가. 시료조제 및 분석	4
나. 검출한계 및 정량한계	6
다. 정확도 및 정밀도	7
III. 결과 및 고찰	9
1. 검출한계 및 정량한계	9
2. 대상물질별 정확도	11
3. 농도수준별 정확도	13
4. 흡착제 종류에 따른 정확도	16
5. 분석시스템의 작동중 및 작동간 정밀도 비교	18
6. MDHS72와 정밀도 비교	20
IV. 결론.....	21
참고문헌	24

I. 서론

유기용제는 상온·상압하에서 휘발성이 있는 액체이며, 탄소를 함유하고 있는 유기화합물로서 용질의 성질을 변화시키지 않고 용해시킬 수 있는 물질인데 사용 목적에 따라 단독 혹은 혼합되어 산업현장에서 널리 사용되고 있다(한국산업안전공단, 1998; Hori, et. al., 1989)

작업환경중 유기용제는 주로 활성탄이나 실리카겔과 같은 흡착제로 채취한 후 가스크로마토그래프 및 불꽃이온화검출기(Gas Chromatograph/Flame Ionization Detector, GC/FID)로 분석하는데 분석전에 우선 흡착제로부터 유기용제를 탈착시키는 전처리과정을 거쳐야 하며, 이때 용매(solvent)가 사용된다. 그러나 이와같이 용매탈착법(solvent extraction)으로 분석할 경우에 사용되는 용매 어느것이나 인체에 유해한 물질이기 때문에 전처리과정에서 용매에 의한 노출을 최소화 하거나 아예 노출되지 않는 대체방법으로써 열탈착법(thermal desorption)이 점차 많이 사용되고 있다(백남원 등, 1997; Woolfenden, 1995; Perkin Elmer, 1991; Hori, et. al., 1989).

열탈착법은 열과 이동상가스를 이용하여 고체매질(solid matrix)로부터 유기용제를 탈착시켜 GC의 분리관과 같은 시스템요소(system elements)로 전송하는 방법으로써 용매를 사용하지 않는다(Woolfenden, 1997). 또한 이 방법은 여러 분야에서 응용되고 있는데 주로 작업환경, 실내공기 및 대기중 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs) 평가, 식품의 향 분석 등에 이용된다(Perkin Elmer, 1991).

열탈착법을 이용한 유기용제 시료채취는 펌프식 흡착관(pumped sorbent tube), 수동식 카니스터(passivated canister), 테들러백(Tedlar bag), 확산포집기(diffusive sampler) 및 온라인시스템(on-line system)을 이용할 수 있는데 어떤 방법이든지 채취된 시료를 곧바로 GC에 주입하여 분석할 수 없으므로 전처리단계에서 시료를 탈착시키는 열탈착장치가 필요하다(Woolfenden, 1995).

열탈착법은 열탈착장치에서 탈착된 대상 분석물질을 필요시 100%까지 GC에 전송할 수 있기 때문에 우수한 감도와 전처리업무의 자동화가 가

능한 장점이 있다. 즉 옥외작업장에 존재하는 극미량의 유기용제까지도 극성과 비극성 상관없이 측정분석이 가능하다. 또한 수작업이 없고 유해한 용매를 사용하지 않으며, 시료 보관기간이 길고 시료채취기를 최소 100회 이상 재사용할 수 있는 장점도 있다. 그러나 탈착된 시료는 단지 1회 주입으로 종결되는 단점이 있다(Woolfenden, 1995; Perkin Elmer, 1991). 한편 열탈착장치와 시료채취기의 가격이 비싸고 유지관리가 쉽지 않으며, 단일 시료당 분석시간이 긴 것도 단점일 것이다.

선진국은 열탈착 관련 공정시험법을 많이 개발해 왔는데 영국 보건안전청(Health and Safety Executive, HSE)이 개발한 측정분석법(Methods for the Determination of Hazardous Substances, MDHS)중 MDHS72는 열탈착 및 GC/FID(TD/GC/FID)를 이용하는 방법중의 하나이다(HSE, 1992). 미국 국립산업안전보건연구원(National Institution for Occupational and Safety Health, NIOSH) 및 환경청(Environmental Protection Agency, EPA)은 열탈착 및 GC/Mass Spectrometry를 이용하는 방법으로써 각각 NIOSH Manual of Analytical Methods 2549(NMAM 2549)와 Compendium Method TO-17(TO-17)을 개발했다(NIOSH, 1996; EPA, 1997). 또한 국제표준화기구(International Organization for Standardization, ISO)는 VOCs, $C_3 \sim C_{10}$ 탄화수소류, 아크릴로니트릴(acrylonitrile) 등을 대상으로 국제규격화 작업을 추진하고 있다(박정근, 1998).

국내 산업보건분야에서는 지금까지 열탈착법을 이용한 유기용제의 측정분석이나 관련 연구가 보고되지 않았으며, 이 방법에 관한 인식이 미흡한 실정이다. 그것은 용매탈착법에 의한 전처리과정이 유해한 업무임에도 불구하고 열탈착법과 같은 새로운 방법의 개발, 도입 및 적용 등에 관한 연구활동이 미흡했음을 시사해주고 있다.

우리나라는 '80년대 후반부터 직업병이 사회적 문제로 부각되면서 작업환경 측정결과가 유해수당 지급여부의 판단기준으로 활용됨으로써 작업환경측정에 대한 노·사간의 관심이 높아지게 되었다. 이에 따라 측정분석 방법에 대한 신뢰성과 측정결과의 정확도 등에 대한 논란이 시작되어 현재까지 지속되고 있다(오세민과 박정근, 1997; 윤명조 등, 1993). 또한 '97

년 산업안전보건법 시행규칙 제93조가 개정되어 옥외작업장까지 작업환경을 측정할 수 있는 법적 근거가 마련되었고 여러 연구자들이 석유화학공장 옥외작업장에 대해 작업환경 평가가 필요함을 주장한 바 있다(김광중 등, 1997; 노재훈 등, 1997; 문영한, 1997; 오세민과 박정근, 1997).

유기용제는 화학적인 성상에 따라 다양한 종류로 분류되며, 여러 가지 용도로 사용되는데 '96년 우리나라 화학물질 유통실태조사 결과 Benzene(B), Toluene(T), o-Xylene(X)은 화학물질 사용량 순위에서 각각 14위(975,181.5 ton), 41위(296,779.2 ton) 및 27위(454,422.6 ton)로 나타났다(이 은, 1997). 이렇게 국내 산업현장에서 많이 사용되고 있는 B, T, X는 석유화학공장 옥외작업장을 대상으로 용매탈착/GC/FID를 이용하여 실시한 작업환경 측정결과 B, T, X는 각각 0.315ppm, 0.454ppm, 1.231ppm이하인 저농도 수준으로 나타났다(문영한, 1997; 김광중 등, 1997).

한편 우리나라에서는 복합유기용제 분석시 극성과 비극성 구분없이 활성탄-CS₂의 방법에만 의존하고 있다(손연주와 김현옥, 1997). 그러나 용매탈착법은 감도가 낮고 저농도 수준에서 낮은 탈착효율을 나타내기 때문에(김경란과 백남원, 1995; Woolfenden, 1995) 저농도 유기용제 노출평가에 이 방법을 사용할 경우 측정분석의 정확도에 논란이 발생할 수 있을 것이다.

MDHS72의 적용범위는 작업환경중에서 흡착관에 채취되는 총 공기 2.5ℓ를 기준으로 0.2~100mg/m³(0.06~31.3ppm)이며, TO-17은 대기중에서 흡착관에 채취되는 총 공기 5ℓ를 기준으로 0.5~25ppb이다(EPA, 1997; HSE, 1992). 이 방법들은 유기용제 분석시 용매탈착법 대신 열탈착법을 사용하는 측정분석법에 속하며, 적용범위에서 나타나듯이 저농도 유기용제의 측정분석에 적합할 것이다. 그러므로 옥내·외 작업환경중 저농도로 존재하는 유기용제에 대한 노출평가지 이와 같은 방법들을 적용할 경우 감도가 우수하여 측정분석의 정확도를 향상시킬 수 있을 것이다.

열탈착법은 선진국에서 이용이 증가되고 있고 ISO에서도 국제규격화 작업이 추진되고 있으므로 이 방법에 관한 연구를 우리나라에서도 시작하여 산업보건분야 연구의 영역확대 및 연구활동을 활성화시킬 필요가 있을 것이다. 즉 열탈착법이 국내 산업보건분야에서 점차 이용되기 전에 동 방

법을 이용한 측정분석법의 주요 특성, 타당성 및 유용성 등에 관한 연구·검토가 충분히 이루어져야 할 것이다. 특히 초기단계에서는 국내 산업현장에서 많이 사용되고 있는 유기용제를 대상으로 TD/GC/FID에 관한 정확도(accuracy) 및 정밀도(precision) 평가에 관한 연구도 필요할 것이다.

따라서 본 연구의 목적은 TD/GC/FID를 이용하여 저농도 BTX 분석의 정확도 및 정밀도를 평가함으로써 향후에 동 연구 결과가 근로자의 건강을 보호하는 업무에 기초자료로 활용되도록 하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

가. 대상물질

본 연구에서는 대상물질로써 Benzene(Sigma-Aldrich, USA), Toluene(Sigma-Aldrich, USA), o-Xylene(Sigma-Aldrich, USA)을 사용했다. 한편 탈착효율 검정을 위하여 n-Heptane(Sigma-Aldrich, USA)을 사용했으며(HSE, 1992), 시료 조제시 용매는 Methanol(J. T. Baker, USA)을 사용했다. 대상물질의 선정은 분석시 분리정도, 국내 사용량 등을 고려했다.

나. 흡착제

열탈착용 흡착제(sorbent)는 시판되고 있는 200mg의 Tenax TA(60/80 mesh, Supelco, USA)를 충전한 스테인레스 스틸 흡착관(6.3mm OD, 5mm ID, 90mm long, Perkin-Elmer, UK)을 사용했다. 또한 흡착제 종류에 따른 정확도 평가를 위해 375mg의 Chromosorb 106(60/80 mesh, Supelco, USA)을 충전한 스테인레스 스틸 흡착관(6.3mm OD, 5mm ID, 90mm long, Perkin-Elmer, UK)을 사용했다. 흡착제는 연구목적에 맞으며, 가장 널리 사용되는 것을 중심으로 표1과 같이 선정했다(Woolfenden, 1997).

2. 방법

가. 시료조제 및 분석

시료조제 및 분석은 현재 작업환경분야에서 열탈착법을 이용한 측정 분석 공정시험법으로 가장 널리 이용되는 영국 보건안전청(HSE)의

Table 1. Sample Tube Sorbents Used in This Study.

Sample Tube Sorbent (strength)	Approx. Analyte Volatility Range (b.p., °C)	Max. Temp (°C)	Specific Surface Area (m ² /g)	Example Analytes
Tenax TA (weak)	100~400	350	35	Aromatics except benzene, apolar components (b.p. > 100°C) and less volatile polar components (b.p. > 150°C), n-C ₇ to n-C ₂₆
Chromosorb 106 (medium)	50~200	250	750	Suits a wide range of VOCs including hydrocarbons from n-C ₅ to n-C ₁₂ . Also good for volatile oxygenated compounds

MDHS72방법에 따라 실시했다(HSE, 1992).

시료는 흡착관에 채취된 총 공기량 2.5 l를 기준으로 BTX 표준용액 (B: 1.7186 mg/ml, T: 1.7010 mg/ml, X: 1.7108 mg/ml)을 조제하여 사용했으며, 검량선(calibration graph) 작성시 시판되고 있는 기준물질(EPA TO-1 Toxic Organic Mix 1A, 2mg/ml, Cat. No. 4-8896, Supelco, USA)을 이용하여 BTX 표준용액으로 조제한 시료에 대해 검정했다.

검출한계 및 정량한계 평가를 위한 시료는 BTX 표준용액을 Methanol로 희석하여 조제했는데 주입된 B, T, X는 각각 13.75 - 41.25ng, 13.61 - 40.82ng, 13.69 - 41.06ng이었다. 정확도를 위한 시료는 대상물질별 평가의 경우 표2의 LevelⅣ로 주입하여 조제했고 농도수준별 평가의 경우 LevelⅠ - LevelⅢ로 조제했다. 또한 흡착제 종류에 따른 정확도, 분석시스템의 작동중 및 작동간 정밀도 평가를 위한 시료는 표2의 LevelⅢ로 조제했다.

모든 시료는 10μl 용량의 미량주사기(Hewlett Packard, Australia)를 이용하여 그림1과 같은 방법으로 BTX 표준용액을 증기화시켜 5분 동안 흡착시켰으며, 매번 흡착시 마다 흡착관을 조건화 시켜 공시료 시험(blank test)을 거친 다음 사용되었다(EPA, 1997; HSE, 1992).

분석은 자동열탈착장치(ATD400, Perkin-Elmer, UK)와 연결된 GC(Hewlett Packard 5890 SeriesⅡ, USA)를 이용하였으며, 본 연구에서 사용된 ATD400과 GC 시스템의 구성 및 분석조건은 표3과 같다.

Table 2. Korea Exposure Limits of Samples Selected and Spiked Mass for Analysis

Samples	KEL ¹⁾		SG ²⁾	Spiked Mass, $\mu\text{g}/\text{sample}(\text{ppm})$ ³⁾			
	ppm	mg/m ³		Level I	Level II	Level III	Level IV
Benzene	10	31.9	0.5893	0.0687 (0.0086)	0.3437 (0.0430)	3.4372 (0.4304)	6.8744 (0.8607)
Toluene	100	376.9	0.8505	0.0680 (0.0072)	0.3402 (0.0361)	3.4020 (0.3611)	6.8040 (0.7222)
o-Xylene	100	434.2	0.8554	0.0684 (0.0063)	0.3422 (0.0315)	3.4216 (0.3152)	6.8432 (0.6304)

1) KEL: Korea Exposure Limits(Ministry of Labor, 1998)

2) SG: Specific gravity(@ 25°C)

3) ppm: The concentration of B,T,X on the basis of the assumed sampling air of 2.5 ℓ

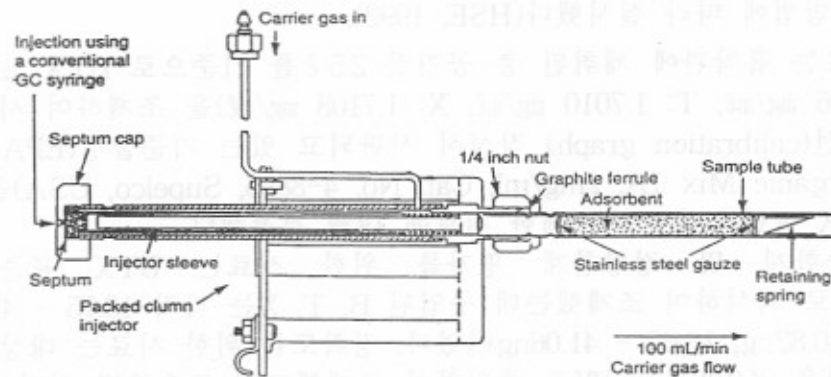


Figure 1. Introduction of Liquid Standard onto a Sample Tube via a Conventional GC Injetor(Woolfelden, 1995)

나. 검출한계 및 정량한계

분석방법의 검출한계(Limit of Detection, LOD)와 정량한계(Limit of Quantity, LOQ)는 NIOSH의 지침에 따라 평가했다(NIOSH, 1995). 시료는 BTX 표준용액을 희석하여 6개 조제했다. LOD는 6개를 분석하여 선형회귀식($Y=mX + b$)을 구한 후 식 1과 같이 산출한 다음 LOD 계산값, 가장 낮은 표준용액의 시료 주입량 및 선형회귀식의 기울기(Y 절편이 음수인

Table 3. ATD400 and GC System Conditions for Analysis

Systems	Parameters	Conditions	Remarks
Thermal Desorption Apparatus	Oven Temp.	250°C	- Injection Vol.; 1~4 μ l (Split Ratio, 100:1)
	Desorb Time	5 min	
	Valve Temp.	180°C	
	Trap Low	- 30°C	- Carrier Gas: N ₂
	Trap High	300°C	
	Line Temp.	150°C	
	Trap Hold	5min	
	Pressure	8 psi	
	Desorb Flow	25ml/min	
	Inlet Split	25ml/min	
	Outlet Split	89.6ml/min	
	Cloumn Flow	1.83 ml/min	
	Cold Trap	Air Monitoring Trap	
Gas Chromatograph	Detector	FID(230°C)	
	Oven Initial Temp.	70°C for 1min	
	Ramp Rate	12°C/min	
	Oven Final Temp.	150°C for 1min	
	Column	HP-1(Hewlett Packard, USA) (25m x 0.32mm x 0.52 μ m)	

경우)중 가장 높은 값을 이 분석방법의 LOD로 나타냈다. LOQ는 분석방법의 LOD를 이용하여 식 2와 같이 산출했다.

$$\text{LOD}(\text{ng/sample}) = 3 \times s_y/m \dots\dots\dots (1)$$

s_y : 표준오차(standard error of regression)

m : 선형회귀식의 기울기

$$\text{LOQ}(\text{ng/sample}) = 3.33 \times \text{LOD} \dots\dots\dots (2)$$

다. 정확도 및 정밀도

정확도와 정밀도는 BTX 표준용액을 이용하여 조제된 시료로 평가했

다. MDHS72는 탈착효율이 95% 이상되도록 권장하고 있다. 또한 열탈착 장치(thermal desorber)에 직접주입장치(direct liquid injection facility)가 없을 경우 분석 대상물질과 n-Heptane이 혼합된 시료를 분석한 다음 n-Heptane의 검량선에 대해 분석 대상물질의 검량선을 비교하여 탈착효율을 검정토록 권장하고 있다(HSE, 1992). 즉, n-Heptane 검량선 기울기에 대한 대상물질 검량선의 기울기의 비(ratio)는 대상물질의 상대반응인자(relative response factor)와 비교한 후 그 차이가 10%이내일 경우에 얻어진 검량선을 이용하여 대상물질의 탈착효율을 구하도록 하고 있다.

본 연구에서 탈착효율(Desorption Efficiency, DE)은 MDHS72 방법에 따라 검정을 실시했으며, BTX 표준용액의 주입량과 검출량을 이용하여 식 3과 같이 산출했다(NIOSH, 1995). 편차(trueness 또는 bias, B)는 100%를 기준값(accepted reference value)으로 탈착효율의 평균(mean)을 이용하여 식 4와 같이 산출했다(ISO, 1994; ISO, 1993).

$$DE(\%) = \frac{\text{검출량}}{\text{주입량}} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

$$B(\%) = \text{mean} - 100 \dots\dots\dots (4)$$

변이계수(Coefficient of Variation, CV) 또는 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)는 탈착효율의 평균과 표준편차(Standard Deviation, SD)를 이용하여 식 5와 같이 산출했다(NIOSH, 1995; ISO, 1994). 또한 농도수준별 정확도 평가시 전체시료에 대한 통합변이계수는(pooled coefficient of variation, CV_{pooled} 또는 overall CV)는 식 6와 같이 산출했다(OSHA, 1990; Taylor, et. al., 1977).

$$CV(\%) = \frac{SD}{\text{mean}} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

$$CV_{\text{pooled}}(\%) = [\sum(N_i-1)CV_i^2 / \sum(N_i-1)]^{1/2} \dots\dots\dots (6)$$

N : 시료수

i : 농도수준

CV_i : i 번째 수준의 CV

본 연구에서는 분석과정에 한하여 정확도(accuracy) 및 정밀도(precision)를 평가했다. 정확도는 탈착효율의 편차와 정밀도로 평가했으며, 정밀도는 탈착효율의 변이계수 또는 통합변이계수로 평가했다(ISO, 1994; ISO, 1993). 또한 저농도 수준은 작업환경 공기중에서 Tenax TA 흡착관에 채취된 총 공기량 2.5 ℓ를 기준으로 B, T, X 모두 1ppm이하인 경우를 말하며, B, T, X 분석의 정확도 및 정밀도 평가는 0.1~1ppm을 중심으로 했다.

III. 결과 및 고찰

1. 검출한계 및 정량한계

BTX 표준용액을 사용하여 산출된 TD/GC/FID 방법의 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)는 표4와 같다. B, T, X 각각의 LOD는 13.75ng/sample, 13.61ng/sample, 13.69ng/sample으로 나타났으며, LOQ는 45.79ng/sample, 45.32ng/sample, 45.59ng/sample으로 나타났다.

Table 4. LOD and LOQ of TD/GC/FID for Analyzing B,T,X Spiked on Sample Tube. (unit: ng/sample)

Samples	Calculated LOD	LOD	LOQ(ppm)*
Benzene	4.09	13.75	45.79(0.0057)
Toluene	4.56	13.61	45.32(0.0048)
o-Xylene	4.52	13.69	45.59(0.0042)

* ppm : The concentration of B,T,X on the basis of the assumed sampling air of 2.5 ℓ

또한 LOD 및 LOQ 산출을 위한 검량선용 BTX 표준용액 주입량 범위, 회귀방정식 및 결정계수(coefficient of determination, r^2)는 표5와 같다. 표5에서 검량선의 결정계수(r^2)는 B, T, X 각각 0.9919, 0.9897, 0.9900로 나타나 각 물질과 반응간에는 양호한 선형관계를 나타냈다.

Table 5. Spiked Mass Range, Regression Equation and r^2 of B, T, X Spiked on Sample Tube for Obtaining LOD and LOQ.

Samples	Spiked Mass Range, ng	Regression Equation	r^2
Benzene	13.75~41.25	$Y = 26.4X + 34.2$	0.9919
Toluene	13.61~40.82	$Y = 28.4X + 54.6$	0.9897
o-Xylene	13.69~41.06	$Y = 25.1X + 28.1$	0.9900

표4에 나타난 바와 같이 본 연구에서 식 1을 이용하여 산출된 TD/GC/FID 방법의 LOD는 B, T, X 각각 4.09ng/sample, 4.56ng/sample, 4.52ng/sample으로 나타났다. 그러나 NIOSH는 다음 세가지 - ① 선형회귀식을 통한 LOD 계산값(calculated LOD), ② 가장 낮은 표준용액의 시료 주입량 그리고 ③ 선형회귀식의 기울기(Y 절편이 음수인 경우) - 중 가장 높은 값을 LOD로 나타내도록 권장하고 있다(NIOSH, 1995).

본 연구에서는 검출한계 및 정량한계 평가를 위한 시료 조제시 가장 낮은 표준용액의 시료 주입량으로써 B, T, X는 각각 13.75ng/sample, 13.61ng/sample, 13.69ng/sample이었다. 또한 표5에 나타난 바와 같이 선형회귀식에서 Y절편은 양수로 나타났다. 그러므로 NIOSH에서 권장하는 방법을 적용할 경우에 LOD는 B, T, X 각각 13.75ng/sample, 13.61ng/sample, 13.69ng/sample이라 할 수 있다. LOQ는 LOD를 식 2에 적용하여 계산한 결과 B, T, X 각각 45.79ng/sample, 45.32ng/sample, 45.59ng/sample으로 나타났다.

NMAM 1501은 B, T, X를 포함한 방향족 탄화수소를 용매탈착 및 GC/FID 방법으로 측정분석하는 방법인데 검출한계 추정치(Estimated LOD)는 0.001~0.01mg/sample으로 보고되어 있다(NIOSH, 1994). 이 검출한계 추정치를 본 연구와 비교할 경우 본 연구에서 나타난 B, T, X의 LOD는 각각 1/72.7~1/727.3, 1/73.5~1/734.8, 1/73.0~1/730.5배 낮은 것으로 나타나 TD/GC/FID 방법의 감도가 매우 우수한 것으로 판단된다.

LOQ는 B, T, X 각각 45.79ng/sample, 45.32ng/sample, 45.59ng/sample 로 나타나 이들을 흡착관에 채취되는 총 공기 2.5 l 를 기준으로 계산할 경우 B, T, X 각 농도는 0.0057ppm, 0.0048ppm, 0.0042ppm

이 될 것이다. 이 농도 수준은 MDHS72의 하한 적용범위(0.06ppm) 보다 낮고 TO-17의 하한 적용범위(0.5ppb)보다 높다. 그러므로 TD/GC/FID를 이용할 경우 본 연구에서 사용된 분석조건에서는 우리나라 옥내·외 작업 환경에서 노출되는 B, T, X를 각각 0.0057ppm, 0.0048ppm, 0.0042ppm 수준까지 측정 가능할 것으로 추정된다.

2. 대상물질별 정확도

BTX 표준용액을 Tenax TA 흡착관에 흡착시켜 분석한 결과 대상물질별 분석방법의 정확도는 표6 및 그림2와 같다. 표6과 그림2에서 나타난 바와 같이 Benzene의 편차와 변이계수는 각각 -0.6%과 0.58%이고, Toluene의 경우는 -0.4%와 0.66%, o-Xylene의 경우는 -0.9%와 2.09%로 나타났다.

Table 6. Accuracy of TD/GC/FID for Analyzing B, T, X in This Study.

No.	Benzene			Toluene			o-Xylene		
	Mass spiked, μg	Mass found, μg	DE, %	Mass spiked, μg	Mass found, μg	DE, %	Mass spiked, μg	Mass found, μg	DE, %
1	6.8744	6.7630	98.4	6.8040	6.7355	99.0	6.8432	6.8419	100.0
2	6.8744	6.8810	100.1	6.8040	6.7760	99.6	6.8432	6.5799	96.2
3	6.8744	6.8736	100.0	6.8040	6.8612	100.8	6.8432	7.0001	102.3
4	6.8744	6.8187	99.2	6.8040	6.7633	99.4	6.8432	6.8016	99.4
5	6.8744	6.8203	99.2	6.8040	6.7284	98.9	6.8432	6.6309	96.9
6	6.8744	6.8466	99.6	6.8040	6.8057	100.0	6.8432	6.8545	100.2
Mean		6.8339	99.4		6.7784	99.6		6.7848	99.1
SD		0.0396	0.58		0.0450	0.66		0.1417	2.07
CV(%)			0.58			0.66			2.09
B(%)			-0.6			-0.4			-0.9

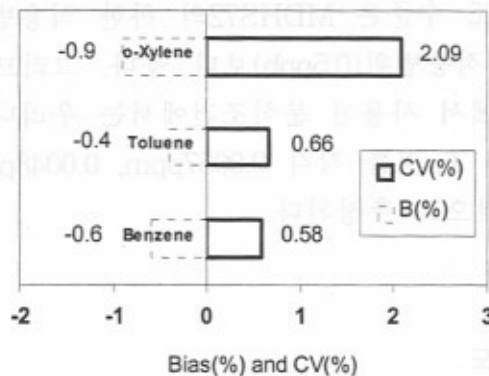


Figure 2. Bias and CV of TD/GC/FID for Analyzing B, T, X in This Study.

본 연구에서 정확도 평가는 표2의 Level IV로 6개의 시료를 조제하여 실시했다. 시료 조제시 주입된 양은 Tenax TA 흡착관에 채취된 총 공기량 2.5 l를 기준으로 할 경우에 B, T, X의 농도 수준이 각각 0.86ppm, 0.72ppm 및 0.63ppm이다. 이것은 Benzene의 경우 노동부 노출기준(10ppm 또는 31.9mg/m³)에서 유량 0.05 l/min로 50분 동안 채취한 양(0.0798mg)의 1/11.6배 수준이며, 동일 방법으로 Toluene과 o-Xylene에 대해 계산할 경우에 각각 1/138.9배, 1/158.7배 수준이다. 대상물질의 선정은 Tenax TA의 적용성, 분석시 분리정도, 유기용제의 대표성 및 국내 사용량 순위 등을 고려했다(이 은, 1997; EPA, 1997).

정확도는 분석결과(test result)와 채택기준값(accepted reference value)과의 일치정도라고 정의되며, 편차(trueness 또는 bias)와 정밀도(precision) 양쪽에 적용된다. 채택기준값은 비교를 위한 기준값인데 과학적인 원칙에 근거한 이론값 또는 설정값으로부터 산출되며, 국내 및 국제적인 기관이나 과학기술단체에서 실시한 연구결과에 근거한 검정값으로부터 산출된다. 정밀도는 얻어진 각각 분석결과들의 일치정도라고 정의되며, 편차는 채택기준값을 기준으로 하여 분석결과와 평균값과의 일치정도 또는 분석결과와 기대치와의 차이라고 정의되고 있다(ISO, 1994; ISO, 1993).

본 연구는 노동부 노출기준을 기준으로 B, T, X 각각 1/11.6배, 1/138.9배, 1/158.7배 이하인 농도범위에서 탈착효율의 변이계수를 산출하여 분석정밀도(analytical precision)를 평가코자 했으며, 100%를 기준으로 탈착효율의 분석편차(analytical bias)를 산출하여 분석정밀도와 함께 분석정확도를 평가코자 했다.

표6 및 그림2에서 편차는 Toluene이 절대치로써 0.4%로 가장 작았고 Benzene이 0.6%, o-Xylene이 0.9% 순으로 나타났다. 또한 변이계수는 Benzene이 0.58%로 가장 작게 나타났고 Toluene이 0.66%, o-Xylene이 2.09% 순으로 나타났다. 여기에서 B, T, X의 편차는 유사하게 나타났다고 할 수 있으나 변이계수는 o-Xylene이 Benzene 또는 Toluene과 차이를 나타냈다. 그것은 B, T, X의 탈착효율이 동일 분석조건에서 산출되었을지라도 세가지 물질중 o-Xylene의 증기압이 상대적으로 가장 낮으며(조경이와 백남원, 1997), 분자의 구조가 복잡하면서 부피가 큰 점 등과 관련될 것으로 추정된다. 그러나 B, T, X 모두의 편차는 절대치로써 0.9% 이하이고 변이계수는 2.09% 이하로 나타나 표6 및 그림2에 나타난 분석결과의 정확도는 양호한 것으로 판단된다. 따라서 B, T, X가 각각 0.86ppm, 0.72ppm 및 0.63ppm과 같은 저농도 수준으로 작업환경중에 존재할 경우 Tenax TA 흡착관 및 TD/GC/FID 방법으로 정확한 측정분석이 가능할 것이다.

3. 농도수준별 정확도

농도수준별 분석방법의 정확도는 표7과 같다. 표7에서 나타난 바와 같이 Level I 에서 편차가 절대치로써 31.4% 이하이고 변이계수가 7.21% 이하로 나타났으며, Level II 와 Level III 에서 B, T, X의 편차와 변이계수는 각각 1.6% 이하, 2.08% 이하로 나타났다. 또한 전체적으로 살펴보면 Benzene의 통합편차(overall bias)와 통합변이계수는 각각 -7.8%와 0.67%이고, Toluene의 경우는 -5.7%와 3.59%, o-Xylene의 경우는 -10.0%와 4.35%로 나타났다.

Table 7. Accuracy of TD/GC/FID for Analyzing B, T, X by Concentration Level.

Samples ¹⁾	Conc. Level	Mass spiked, μg	Mass found, μg (Mean $\pm$ SD)	DE, % (Mean $\pm$ SD)	CV ²⁾ , %	B ³⁾ , %
Benzene	I	0.0687	0.0515 $\pm$ 0.0006	74.9 $\pm$ 0.8	1.08	-25.1
	II	0.3437	0.3443 $\pm$ 0.0014	100.2 $\pm$ 0.4	0.40	0.2
	III	3.4372	3.4929 $\pm$ 0.0072	101.6 $\pm$ 0.2	0.21	1.6
	Overall			92.2 $\pm$ 0.5	0.67	-7.8
Toluene	I	0.0680	0.0550 $\pm$ 0.0034	81.0 $\pm$ 5.0	6.15	-19.0
	II	0.3402	0.3427 $\pm$ 0.0032	100.7 $\pm$ 1.0	0.95	0.7
	III	3.4020	3.4435 $\pm$ 0.0052	101.2 $\pm$ 0.2	0.15	1.2
	Overall			94.3 $\pm$ 2.0	3.59	-5.7
o-Xylene	I	0.0684	0.0469 $\pm$ 0.0034	68.6 $\pm$ 4.9	7.21	-31.4
	II	0.3422	0.3435 $\pm$ 0.0072	100.4 $\pm$ 2.1	2.08	0.4
	III	3.4216	3.4604 $\pm$ 0.0239	101.1 $\pm$ 0.7	0.69	1.1
	Overall			90.0 $\pm$ 2.6	4.35	-10.0

1) Number of samples by each concentration level : 3

2) CV: Coefficient of Variation. Overall CV: Pooled Coefficient of Variation(CVpooled)

3) B: bias. Overall B: Mean of bias on all concentration level

농도수준별 정확도 평가는 BTX 표준용액을 희석하여 표2의 각 Level별로 시료를 3개씩 조제하여 실시했다. 주입된 시료의 농도 범위는 Tenax TA 흡착관에 채취된 총 공기량 2.5 l를 기준으로 할 경우에 B, T, X 각각 0.0086-0.43ppm, 0.0072-0.36ppm, 0.0063-0.32ppm이었다. 이와 같이 선정된 농도범위는 노동부의 노출기준과 비교할 경우 B, T, X 각각 1/23.3-1/1162.8배, 1/277.8-1/13,888.9배, 1/312.5-1/15,873.0배로 낮은 수준이다.

본 연구에서 저농도 범위는 B, T, X 각각 1ppm이하를 말하며, 표7과 같이 농도수준별 정확도 평가를 위해 최저 0.0086ppm, 0.0072ppm 및 0.0063ppm 까지로 정했다. 그것은 우리나라 옥외작업장의 B, T, X의 농도 수준(문영한, 1997; 김광종 등, 1997)을 고려하여 분석방법의 LOQ 수준부터 1ppm이하 수준까지 비례적으로 나누어 농도수준별 정확도를 평가하기 위한 것이었다.

표7의 결과를 살펴보면 통합편차는 절대치로써 10%이하로 나타났고 통합변이계수는 4.35%이하로 나타났다. 편차는 모든 대상물질에서 LevelⅡ가 가장 낮고 LevelⅢ, LevelⅠ 순이었으며, 변이계수는 LevelⅢ, LevelⅡ, LevelⅠ 순으로 농도수준이 높을수록 작게 나타났다. LevelⅡ와 LevelⅢ에 따른 B, T, X의 편차와 변이계수는 각각 1.6%이하, 2.08%이하로 나타났다. 그러나 LevelⅠ에서 B, T, X의 편차는 절대치로써 31.4%이하로 나타났고 변이계수는 7.21%이하로 나타나 LevelⅠ의 정확도는 LevelⅡ와 LevelⅢ의 정확도에 비하여 저조한 것으로 나타났다. LevelⅠ의 정확도가 저조한 것은 LevelⅠ의 농도수준이 분석방법의 LOQ 수준에 근접된 저농도이기 때문일 것이며, 이것은 열탈착법과 다르지만 용매탈착법의 경우에도 농도변화에 따라 탈착효율이 다르며 농도가 낮을수록 탈착효율이 낮아진다고 보고되는 것과 관련될 것이다(손현주와 김현옥, 1997; 김정란과 백남원, 1995).

MDHS72의 탈착효율 권장기준은 95%이상이며, 95% 미만으로 나타날 경우에는 분석조건을 변경토록 하고 있다(HSE, 1992). 표7의 LevelⅠ에 해당되는 B, T, X의 탈착효율은 MDHS72의 탈착효율 권장기준 미만으로 나타났다. 그러므로 실제 작업환경측정시 노출평가의 주요 대상이 LevelⅠ수준일 경우에는 본 연구에서 사용된 분석조건을 변경할 필요가 있다. 즉 표3에 나타난 split ratio(100 : 1)를 감소시켜 감도를 증가시키는 것과 같은 방법이 있을 것이다.

한편 표7 LevelⅡ, LevelⅢ의 편차 및 변이계수와 표6에서 나타난 편차 및 변이계수를 비교해 보면 매우 유사하게 나타났다고 할 수 있다. 그러므로 본 연구에서 사용된 분석조건에서 표2의 LevelⅡ~LevelⅣ에 해당되는 농도수준의 정확도는 양호한 것으로 판단된다. 본 연구는 분석과정에 한하여 실시했을 뿐 아니라 정확도 평가시 농도수준을 더욱 세분류하여 각 수준별 정확도를 나타내지 못한 제한점이 있으므로 이에 대한 연구는 더 이루어져야 할 것이다. 또한 본 연구에서 사용된 분석조건과 유사하더라도 실험시 사용된 흡착제, 분석 대상물질, 분석시스템 등에 따라 정확도가 다르게 나타날 것이므로 이에 관한 연구도 더 이루어져야 할 것이다.

Figure 2. Bias and CV of TDA, B, T, X for Analyzing B, T, X by Sorbent

4. 흡착제 종류에 따른 정확도

흡착제 종류에 따른 정확도 평가는 Tenax TA와 Chromosorb 106을 이용하여 비교했으며, 결과는 표8 및 그림3과 같다. 표8 및 그림3에서 나타난 바와 같이 Tenax TA를 이용할 경우 B, T, X의 편차는 각각 0.8%, 0.2%, -1.0%로 나타났고 변이계수는 1.22%, 2.29%, 4.12%로 나타났다. Chromosorb 106의 경우에 B, T, X의 편차는 각각 1.2%, 1.6%, 1.9%로 나타났고 변이계수는 2.56%, 3.28%, 4.30%로 나타났다.

Table 8. Accuracy of TD/GC/FID for Analyzing B, T, X by Sorbent.

Samples ¹⁾	Sorbent ²⁾	Mass spiked, μg	Mass found, μg (Mean $\pm$ SD)	DE, % (Mean $\pm$ SD)	CV, %	B, %
Benzene	T	3.4372	3.4655 $\pm$ 0.0424	100.8 $\pm$ 1.2	1.22	0.8
	C	3.4372	3.4775 $\pm$ 0.0890	101.2 $\pm$ 2.6	2.56	1.2
Toluene	T	3.4020	3.4085 $\pm$ 0.0781	100.2 $\pm$ 2.3	2.29	0.2
	C	3.4020	3.4560 $\pm$ 0.1135	101.6 $\pm$ 3.3	3.28	1.6
o-Xylene	T	3.4216	3.3863 $\pm$ 0.1394	99.0 $\pm$ 4.1	4.12	-1.0
	C	3.4216	3.4867 $\pm$ 0.1498	101.9 $\pm$ 4.4	4.30	1.9

1) Number of each sample by sorbent: 6

2) T: Tenax TA, C: Chromosorb 106

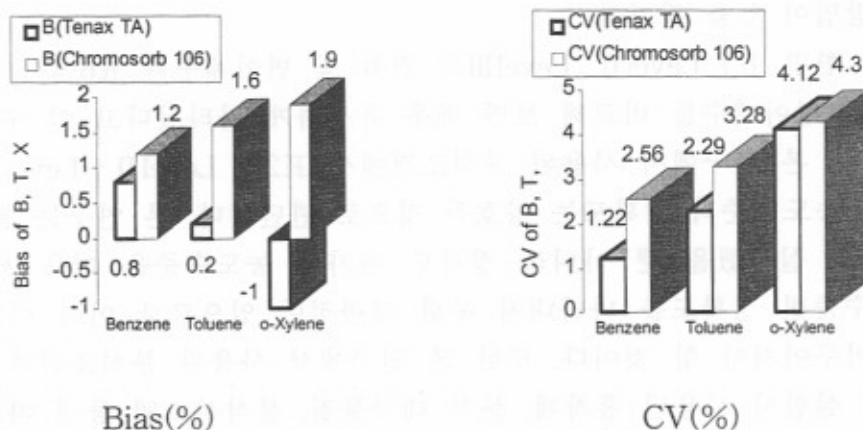


Figure 3. Bias and CV of TD/GC/FID for Analyzing B,T,X by Sorbent.

흡착제는 종류가 다양하므로 TD/GC/FID를 이용하여 유기용제를 측정분석할 경우 입자크기, 친수성 정도, 안전시료채취부피(Safe Sampling Volume, SSV), 파과부피(Breakthrough Volume) 및 측정대상 물질의 휘발성 등을 고려하여 선정해야 할 것이다(Woolfenden, 1997).

지금까지 흡착제의 종류는 Tenax TA 등 20종 이상으로 보고되고 있으며, 흡착관 재료의 종류는 스텐레스 스틸, 유리 그리고 유리가 입혀진 스텐레스 스틸로 보고 되어 있다. 또한 제조업체마다 흡착제의 종류 및 흡착관의 크기가 다르고 동일 크기라도 단일층(single bed) 또는 복합층(multi-bed)으로 충전된 흡착관이 있다(EPA, 1997; Woolfenden, 1995; HSE, 1992). 일반적으로 Tenax TA, Tenax GR, Carbosieve가 많이 사용되고 있으나 Chromosorb 102 및 Chromosorb 106, Carbotrap 및 Carbopack B 그리고 Porapack Q가 넓은 범위의 유기용제를 대상으로 사용되도록 권장되고 있다(허귀석, 1997; EPA, 1997).

MDHS72에는 Tenax TA를 중심으로 흡착제 종류에 따라 다양한 유기용제의 머무름부피(Retention Volume, RV), SSV, 탈착온도 등에 관한 값들을 제시하고 있다. 그러나 Tenax TA 이외에는 흡착제별 정밀도와 탈착효율에 관한 평가 결과가 제시되지 않았다(HSE, 1992). 본 연구에서는 MDHS72에서 RV, SSV 및 탈착온도 등에 관한 권장치는 제시되었으나 정밀도와 탈착효율에 관한 평가 결과가 제시되지 않은 흡착제중 VOCs 노출 평가에 적합한 Chromosorb 106을 대상으로 저농도 B, T, X 분석의 정확도를 산출하여 Tenax TA와 비교 평가코자 했다.

Tenax TA는 흡착제중 가장 널리 사용되는 재료로써 Benzene을 제외한 방향족 화합물질, 비극성물질(b.p.>100℃) 및 저휘발성 극성물질(b.p.>150℃)에 적합하다. 그러나 Chromosorb 106은 n-C₅에서 n-C₁₂까지의 탄화수소를 포함한 폭넓은 범위의 VOCs에 적합하고 휘발성 산화화합물에 적합하며, 최고 탈착온도, 비표면적 및 적용 대상물질의 휘발성 범위가 Tenax TA와 다르다. 한편 흡착제를 표면적의 넓이에 따라 흡착제 능력(sorbent strength)을 구분하여 약(weak: 50m²/g 미만), 중(medium: 100 - 500m²/g) 및 강(strong: 1000m²/g 정도)으로 분류하는데 Tenax TA 및 Chromosorb 106은 표1에서와 같이 각각 약과 중에 속한다(Woolfenden,

1997; EPA, 1997).

표8 및 그림3에서 각 물질에 대한 흡착제별 편차와 변이계수를 살펴 보면 B, T, X 모두에서 Tenax TA의 편차와 변이계수가 Chromosorb 106의 편차와 변이계수보다 더 낮게 나타났다. 그것은 Tenax TA와 Chromosorb 106의 표면적 차이, 즉 흡착제와 대상물질들간의 친화도 (affinity) 차이와 관련될 것이다(EPA, 1997). 본 연구에서는 Chromosorb 106보다 Tenax TA에서 정확도가 더 양호하게 나타났지만 두 흡착제에 대한 편차는 절대치로써 1.9% 이하이고 변이계수는 4.3% 이하로 나타나 Tenax TA 및 Chromosorb 106 모두 정확도가 양호하다고 판단된다.

5. 분석시스템 작동중 및 작동간 정밀도 비교

분석시스템의 작동중(within-run) 및 작동간(between-run) 피크면적과 머무름시간에 대해 분석방법의 정밀도를 평가한 결과는 표9와 같다. 표 9를 살펴보면 피크면적에 대한 B, T, X의 변이계수는 작동중의 경우 각각 1.43%, 1.79%, 3.43%로 나타났고, 작동간의 경우 각각 2.51%, 1.93%,

Table 9. Comparison Precision on Peak Area and Retention Time of TD/GC/FID for Analyzing B,T,X by Within-run and Between-run.

Samples ¹⁾	Peak Area (Mean $\pm$ SD)		Retention Time, min (Mean $\pm$ SD)	
	Within-run	Between-run	Within-run	Between-run
Benzene	93413 $\pm$ 1339.7	94567 $\pm$ 2375.0	3.5790 $\pm$ 0.0061	3.6010 $\pm$ 0.0258
CV(%)	1.43	2.51	0.17	0.72
Toluene	92281 $\pm$ 1651.0	92613 $\pm$ 1788.4	4.4140 $\pm$ 0.0061	4.4370 $\pm$ 0.0274
CV(%)	1.79	1.93	0.14	0.62
o-Xylene	89406 $\pm$ 3067.8	89961 $\pm$ 1878.5	5.8410 $\pm$ 0.0053	5.8660 $\pm$ 0.0278
CV(%)	3.43	2.09	0.09	0.47

1) Number of each sample : 6

2) Mass of sample spiked(μ g);

Benzene: 3.4372, Toluene: 3.4020, o-Xylene: 3.4216

2.09%로 나타났다. 머무름시간에 대한 B, T, X의 변이계수는 작동중의 경우 각각 0.17%, 0.14%, 0.09%로 나타났고, 작동간의 경우 각각 0.72%, 0.62%, 0.47%로 나타났다.

분석시스템의 작동중 및 작동간 피크면적과 머무름시간에 대한 정밀도 평가는 표2의 LevelⅢ로 9개를 조제하여 분석한 결과와 표7의 LevelⅢ에 해당하는 3개의 분석결과를 사용했다. 9개 시료를 분석한 후 무작위로 6개 선정하여 작동중 그룹으로 정했고 나머지 3개와 표7의 LevelⅢ에 해당하는 3개의 분석결과를 합하여 작동간 그룹으로 정했다. 본 연구에서 작동간 그룹중 각각 3개에 대해 분석을 할 경우 분석시간 간격이 7일이었을 뿐 분석조건은 동일했다. 여기에서 정밀도는 재현성(repeatability)을 의미하며, 실험실, 분석자 및 분석장비가 동일한 상태에서 동일한 분석방법으로 변이계수를 산출했다(ISO, 1994; ISO, 1993).

본 연구에서 피크면적과 머무름시간을 대상으로 작동중 및 작동간 분석방법의 정밀도를 평가코자 한 것은 실험에 사용된 분석시스템이 기존의 용매탈착/GC/FID 시스템을 일부 변경하여 새롭게 갖춘 TD/GC/FID 시스템이었기 때문이었다.

일반적으로 서로 다른 분석자나 분석장비로 실험한 결과의 변이(variability)는 동일한 분석자나 분석장비로 짧은 시간 간격에서 실험한 결과의 변이보다 크다(ISO, 1994). GC/FID의 경우 동일 분석장비일지라도 분리관의 길이 및 온도, 이동상 가스의 유속 그리고 시료성분과 고정상간의 친화력 등에 따라 머무름시간이 다를 수 있으며, 연료가스와 이동상가스의 비율, 시료의 농도에 따른 전류 및 온도의 변화 등에 따라 검출기의 반응이 다를 수 있다(최재성, 1998).

표9에 나타난 결과를 살펴보면 피크면적에 대한 작동중 및 작동간 변이계수는 각각 3.43%이하, 2.51%이하로 나타났고 머무름시간의 경우 각각 0.17%이하, 0.72%이하로 나타났다. 한편 o-Xylene의 경우 피크면적에 관한 작동중 변이계수가 작동간 변이계수보다 더 크게 나타났다. 그 이유는 머무름시간에서 작동간보다 작동중 변이계수가 더 낮게 나타난 것을 감안하면 이동상가스의 유속이나 온도변화보다 오히려 검출기 자체의 물리적 원인이 있었거나 시료조제시 주입량 및 흡착의 변이 때문일 것으로

추정된다. 표9를 전체적으로 살펴볼 경우 작동간 변이계수보다 작동중 변이계수가 더 낮게 나타났고 피크면적보다 머무름시간에 대한 변이계수가 낮게 나타났다. 여기에서 작동중 변이계수가 더 낮게 나타난 것은 작동중 그룹의 각 시료 분석 간격시간이 작동간 그룹보다 더 짧았기 때문에 온도 변화, 이동상 가스의 유속 등이 작동간 그룹의 분석결과보다 작동중 그룹의 분석결과에 더 작게 영향을 미쳤기 때문일 것이다.

한편 동일 분석방법으로 하루중(within-run)과 일간(between-run)으로 구분되어 분석방법의 재현성이 평가되었는데 피크면적의 경우 하루중 및 일간 재현성이 각각 5% 이내, 10% 이하였으며, 머무름시간의 경우 각각 0.5% 이내, 1% 이하인 것으로 보고 되었다(백성옥, 1998). 이 연구결과와 본 연구결과는 사용된 대상시료, 분석 간격시간 및 분석조건 등이 서로 달라 직접 비교할 수 없으나 전체적인 정밀도 경향은 유사한 것으로 나타났다.

표9의 결과에 의하면 본 연구에서는 분석시스템의 작동중 및 작동간 분석방법의 정밀도는 피크면적과 머무름시간에 대해 작동중 정밀도가 더 양호한 것으로 나타났다. 그러므로 작업환경 측정시료 등 시료를 분석할 때 작동간 분석보다 작동중 분석을 실시할 경우 분석결과의 정밀도가 더 향상된다고 판단되며, 이로써 분석결과의 정확도가 더 향상될 것이다.

6. MDHS72와 정밀도 비교

본 연구에서 나타난 정밀도와 MDHS72의 정밀도를 비교한 결과는 표10과 같다. 표10에 나타난 바와 같이 본 연구의 변이계수는 B, T, X 각각 0.58%, 0.66%, 2.09%로 나타났고 MDHS72에 제시된 변이계수는 B, T, X 각각 2.5%, 2.6%, 2.4%이었다.

본 연구는 시료의 조제 및 분석을 MDHS72에 따라 실시했으므로 본 연구에서 나타난 분석방법의 정밀도를 MDHS72의 정밀도와 비교하고자 했다. 비교는 MDHS72의 B, T, X 시료양과 가장 근접한 수준인 표2의 LevelIV로 시료를 조제, 분석하여 나타난 표6의 결과를 사용하여 실시했다. 흡착제는 MDHS72와 동일 종류인 Tenax TA를 사용했다. 여기서 정밀도

Table 10. Comparison Precision of TD/GC/FID for Analyzing B, T, X between MDHS72 and This Study.

Samples	No. of Samples	This Study			MDHS 72		
		Mass spiked, ug	DE, % (Mean)	CV, %	Mass spiked, ug	DE, % (Mean)	CV, %
Benzene	6	6.8744	99.4	0.58	11.0	98.7	2.5
Toluene	6	6.8040	99.6	0.66	10.9	100.0	2.6
o-Xylene	6	6.8432	99.2	2.09	11.0	100.0	2.4

는 재현성(reproducibility)을 의미하며, 실험실, 분석자 및 분석장비가 다른 상태에서 동일한 분석방법으로 변이계수를 산출했다(ISO, 1994; ISO, 1993).

표3에 나타난 바와 같이 본 연구에서 사용된 분석시스템은 MDHS72와 동일하지 않다. 분리관의 경우 본 연구에서 사용된 모세 분리관은 HP-1(25m x 0.32mm x 0.52 μ m)이었으나 MDHS72에서 제시된 것은 고정상(stationary phase)이 BP-1이나 BP-10인 모세 분리관(50m x 0.22mm)이었다(HSE, 1992). MDHS72에는 B, T, X를 포함해 42개의 VOCs를 대상으로 실시한 정밀도에 관한 실험실 시험(laboratory tests) 결과를 나타냈는데 그 결과중 B, T, X의 변이계수를 표10에 나타냈다.

표10의 결과를 살펴보면 본 연구와 MDHS72에 해당되는 변이계수는 2.6% 이하로 나타났지만 본 연구에서 나타난 B, T, X 각각의 변이계수는 MDHS72에 제시된 변이계수보다 더 낮게 나타났다. 그러므로 TD/GC/FID를 이용하여 본 연구에서 사용된 분석조건으로 측정분석을 할 경우 MDHS72의 정밀도 요건을 만족시킬 수 있을 것이다.

IV. 결론

본 연구는 Benzene(B), Toluene(T) 및 o-Xylene(X)을 대상으로 Thermal Desorption/Gas Chromatograph/Flame Ionization Detector(TD/GC/FID)를 이용하여 저농도 B, T, X 분석의 정확도 및 정밀

도를 평가했다. 시료는 Tenax TA 흡착관에 채취된 총 공기량 2.5 l를 기준으로 BTX 표준용액을 이용하여 조제되었으며, 평가는 검출한계 및 정량한계, 정확도 그리고 정밀도로 나누어 실시했다. 정확도는 편차와 정밀도로 평가했고 정밀도는 변이계수 또는 통합변이계수로 평가했다. 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. 분석방법의 검출한계(LOD)는 B, T, X, 각각 13.75ng/sample, 13.61ng/sample, 13.69ng/sample으로 나타났으며, 정량한계(LOQ)는 각각 45.79ng/sample, 45.32ng/sample, 45.59ng/sample으로 나타났다. LOD는 NMAM 1501과 비교한 결과 TD/GC/FID 방법의 감도가 매우 우수한 것으로 나타났다.

2. 대상물질별 정확도는 B, T, X 각각 0.8607ppm, 0.7222ppm, 0.6304ppm 농도수준에서 평가되었다. Benzene의 경우 편차와 변이계수가 각각 -0.6%과 0.58%이고, Toluene의 경우는 -0.4%와 0.66%, o-Xylene의 경우는 -0.9%와 2.09%로 분석방법의 정확도는 양호한 것으로 나타났다.

3. 농도수준별 정확도는 Level I (0.0086ppm 이하)에서 B, T, X의 편차가 절대치로써 31.4%이하이고 변이계수가 7.21%이하로 나타났으며, Level II (0.0430ppm 이하)와 Level III (0.4304ppm 이하)에서 B, T, X의 편차와 변이계수는 각각 1.6% 이하, 2.08% 이하로 나타났다. 또한 전체적으로 살펴보면 Benzene의 통합편차와 통합변이계수가 각각 -7.8%과 0.67%이고, Toluene의 경우는 -5.7%와 3.59%, o-Xylene의 경우는 -10.0%와 4.35%로 나타났다.

4. 흡착제 종류에 따른 정확도는 Tenax TA를 이용할 경우 B, T, X의 편차가 각각 0.8%, 0.2%, -1.0%로 나타났고 변이계수는 1.22%, 2.29%, 4.12%로 나타났다. Chromosorb 106의 경우 B, T, X의 편차가 각각 1.2%, 1.6%, 1.9%로 나타났고 변이계수는 2.56%, 3.28%, 4.30%로 나타났다. 여기에서 Chromosorb 106보다 Tenax TA를 이용할 경우 정확도가 더 양호한 것으로 나타났다.

5. 분석시스템의 작동중(within-run) 및 작동간(between-run) 피크면적과 머무름시간에 대해 분석방법의 정밀도 평가를 실시했다. 피크면적에 대

한 B, T, X의 변이계수는 작동중의 경우 각각 1.43%, 1.79%, 3.43%로 나타났고, 작동간의 경우 각각 2.51%, 1.93%, 2.09%로 나타났다. 머무름시간에 대한 B, T, X의 변이계수는 작동중의 경우 각각 0.17%, 0.14%, 0.09%로 나타났고, 작동간의 경우 각각 0.72%, 0.62%, 0.47%로 나타났다. 여기에서 피크면적과 머무름시간에 대한 분석시스템의 작동중 정밀도는 작동간 정밀도보다 더 양호하게 나타났다.

6. MDHS72와 정밀도 비교에서 본 연구의 B, T, X 변이계수는 각각 0.58%, 0.66%, 2.09%로 나타나 MDHS72에 제시된 B, T, X의 변이계수 각각 2.5%, 2.6%, 2.4%보다 더 낮게 나타났다.

결론적으로 본 연구에서 TD/GC/FID 방법을 이용한 저농도(1ppm이하) B, T, X 분석의 정확도 및 정밀도를 평가한 결과 감도가 매우 우수할 뿐 아니라 정확도 및 정밀도가 양호한 것으로 나타났다. 그러므로 우리나라 옥 내·외 작업환경중에 1ppm이하의 저농도 수준으로 존재하는 B, T, X에 대한 노출평가를 하고자 할 때 TD/GC/FID 방법을 이용할 경우 정확한 평가가 가능할 것이다.

참고문헌

- 김경란, 백남원: 활성탄관에 포집된 극성유기용제의 탈착효율에 관한 연구, 한국산업위생학회지, 1995;5(1):104-118
- 김광중, 김정철, 오인성: 석유화학사업장의 옥외환경에 대한 노출평가, 여천공단 작업환경 특별조사용역 최종보고서, 1997
- 노동부: 화학물질 및 물리적인자의 노출기준, 고시 제97-65호, 1998
- 노재훈, 원종욱, 김치년, 송재석, 전미령, 박윤정, 황철, 왕승준, 이상희, 김용래: 공단지역 작업환경 평가에 관한 연구, 연세대 의대 산업보건연구소, 1997
- 문영한: 여천공단 근로자 건강관리 및 작업환경 실태조사, 종합보고서, 한국산업안전공단 산업보건연구원, 1997:67-192
- 박정근: 열탈착법을 이용한 유기용제 측정분석의 고찰, 한국산업안전공단, 안전보건, 1998;10(10):68-74
- 백성욱: 대기중 VOC 측정에 있어서 QC/QA의 중요성, 한국대기보전학회, 측정분과회 기술강습회, 1998:58-68
- 손현주, 김현욱: 활성탄관에 포집된 극성 및 비극성 유기용제 분석시 탈착용매 종류에 따른 탈착효율 비교, 한국산업위생학회지, 1997;7(1):3-18
- 오세민, 박정근: 작업환경 측정방법의 적정화 연구 - 측정대상 확대 및 측정횟수 방법의 개선을 중심으로, 산업보건연구원 연구보고 총람, 1997, Vol. 6, pp: 3-46
- 윤명조, 이경남, 이은영, 백도명, 안규동, 김광중, 이성호, 이송권: 작업환경측정대상 및 측정횟수 조정제도 개발에 관한 연구보고서, 1993
- 이 은: '96 화학물질 유통실태조사, 환경부 연구용역과제, 대한화학회 정보화사업위원회, 1997:34-37
- 조경이, 백남원: 일부 신나의 구성성분과 공기중 증발에 관한 연구, 한국산업위생학회지, 1997;7(2):245-263
- 최재성: 기기분석개론, 서울, 신평문화사, 1998:347-378
- 허귀석: 환경 대기중 VOC의 포집과 분석, 한국대기보전학회, 측정분석분과회 워크샵, 1997:29-41

Environmental Protection Agency(EPA): Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air by Woolfenden, E.A. and McClenny, W.A., Method TO-17, 2nd edition, U.S., 1997

Harper, M.: Evaluation of Solid Sorbent Sampling Methods by Breakthrough Volume Studies, Ann. Occup. Hyg., 1993, Vol. 37, No.1, pp 65-88

Health and Safety Executive(HSE): MDHS 54, Protocol for Assessing the Performance of a Pumped Sampler for Gases and Vapours, Methods for the Determination of Hazardous Substances(MDHS), UK, 1986

Health and Safety Executive(HSE): MDHS 72(Volatile Organic Compounds in Air), Laboratory Method Using Pumped Solid Sorbent Tubes, Thermal Desorption and Gas Chromatography, Methods for the Determination of Hazardous Substances(MDHS), UK, 1992

Hori, H., Tanaka, I. and Akiyama, T.: Thermal Desorption Efficiencies of Two-Component Organic Solvents from Activated Carbon, Am. Ind. Hyg. J., 1989, 50(1): 24-29

International Organization for Standardization(ISO): Accuracy(Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results, ISO 5725-1, Part 1: General Principles and Definitions, ISO, 1994

International Organization for Standardization(ISO): Statistics - Vocabulary and Symbols, ISO 3534-1, Part 1: Probability and General Statistical Terms, ISO, 1993:32-36

National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): Guidelines for Sampling and Analytical Methods Development and Evaluation, by Kennedy, E. R., T. J. Fischbach, R. Song, P. M. Eller and S. A. Shulman(DHHS/NIOSH pub. No. 95-117) Cincinnati, OH. Government Printing Office, 1995

National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): NIOSH

Manual of Analytical Methods, Method No. 1501, 4th ed., 1994

National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH): NIOSH Manual of Analytical Methods, Method No. 2549, 4th ed., 1996

Occupational Safety and Health Administration(OSHA): Method Evaluation Guidelines of the Organic Methods Evaluation Branch, OSHA Analytical Methods Manual, 2nd ed., Salt Lake City Analytical Laboratory, OSHA, US, 1990

Perkin Elmer: ATD400 User's Manual, 1991

Taylor, D.G., Kupel, R.E. and Bryant, J.M.: Documentation of the NIOSH Validation Tests, National Institute for Occupational Safety and Health, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Publication No. 77-185, 1977:1-12

Woelfenden, E. A.: Monitoring VOCs in Air Using Pumped Sampling onto Sorbent Tubes Followed by Thermal Desorption-capillary GC Analysis: Summary of Reported Data and Practical Guidelines for Successful Application, J. Air Waste Mana. Assoc., 1997, 47:20-36

Woelfenden, E. A: Quality Assurance in Environmental Monitoring, Instrumental Methods, The Perkin-Elmer Corporation GC-418, Germany, 1995

작업환경측정분석방법의 국제수준화 연구

[연구원 99-38-108]

발 행 일 : 1999. 5.

발 행 인 : 원 장 정 호 근

연구수행자 : 수석연구원 오 세 민

차 장 박 정 근

발 행 처 : 한 국 산 업 안 전 공 단

산업안전보건연구원

주 소 : 인천광역시 부평구 구산동 34-4

전 화 : (032) 5100-932

F A X : (032) 518-0864

비매품