

碩士學位論文

GC를 이용한 유기용제 분석시
시료의 안정성에 관한 연구

2005年

漢城大學校 安全保健經營大學院

安全保健經營學科

産業衛生工學專攻

金 石

碩 士 學 位 論 文

指導教授 朴杜用

GC를 이용한 유기용제 분석시
시료의 안정성에 관한 연구

Study on Sample Stability during GC Analysis of
Organic Solvent Mixtures

2004年 12月

漢城大學校 安全保健經營大學院

安全保健經營學科

産業衛生工學專攻

金 石

碩 士 學 位 論 文

指導教授 朴杜用

GC를 이용한 유기용제 분석시
시료의 안정성에 관한 연구

Study on Sample Stability during GC Analysis of
Organic Solvent Mixtures

위 論文을 産業衛生工學 碩士學位論文으로 提出함

2004年 12月

漢城大學校 安全保健經營大學院

安全保健經營學科

産業衛生工學專攻

金 石

金石의 産業衛生工學碩士學位論文을 認准함

2004年 12月

심사위원장 _____(인)

심 사 위 원 _____(인)

심 사 위 원 _____(인)

목 차

표 목 차	i
그림목차	ii
I. 서 론	1
1. 연구배경	1
2. 연구목적	3
II. 실험 및 평가방법	4
1. 물질 선정	4
2. 분석기기 조건	6
3. 시료보관 방법	8
III. 결과 및 고찰	9
1. 시료 제작의 검증과 변화	9
2. 보관 시간에 따른 그룹별 결과	12
3. 물질별 결과	15
4. 각 물질별 농도 변화율과 증기압	37
IV. 결 론	39
참고문헌	41
Abstract	42

표 목 차

[표 1] 연구에 사용된 분석물질의 특성	5
[표 2] 표준물질 제조(Mixing Solvent; MS)	5
[표 3] 각기관의 물질별 노출기준	6
[표 4] GC 분석조건	7
[표 5] Pentane의 농도 및 변화율	18
[표 6] n-Hexane의 농도 및 변화율	20
[표 7] Benzene의 농도 및 변화율	22
[표 8] Cyclohexane의 농도 및 변화율	24
[표 9] Heptane의 농도 및 변화율	26
[표 10] Methylcyclohexane의 농도 및 변화율	28
[표 11] Toluene의 농도 및 변화율	30
[표 12] Octane의 농도 및 변화율	32
[표 13] Ethylbenzene의 농도 및 변화율	34
[표 14] O-xylene의 농도 및 변화율	36
[표 15] 각 물질별 증기압과 농도에 따른 변화율	37

그 립 목 차

[그림 1] 분석순서도.	8
[그림 2] Group 1의 표준검량선.	9
[그림 3] Group 3의 표준검량선.	10
[그림 4] Group 5의 표준검량선.	10
[그림 5] MS1의 분석시간에 따른 Peak Area의 변화.	12
[그림 6] MS5의 분석시간에 따른 Peak Area의 변화.	13
[그림 7] MS8 의 분석시간에 따른 Peak Area의 변화.	14
[그림 8] Pentane의 시간에 따른 농도 변화.	17
[그림 9] n-Hexane(C6)의 시간에 따른 농도 변화.	19
[그림 10] Benzene의 시간에 따른 농도 변화.	21
[그림 11] Cyclohexane의 시간에 따른 농도(%) 변화.	23
[그림 12] Heptane의 시간에 따른 농도(%) 변화.	25
[그림 13] Methylcyclohexane의 시간에 따른 농도(%) 변화.	27
[그림 14] Toluene의 시간에 따른 농도(%) 변화.	29
[그림 15] Octane의 시간에 따른 농도(%) 변화.	31
[그림 16] Ethylbenzene의 시간에 따른 농도(%) 변화.	33
[그림 17] O-xylene의 시간에 따른 농도(%) 변화.	35
[그림 18] 물질별 증기압과 농도 변화율과의 관계.	38

I. 서 론

1. 연구배경

최근 전반적으로 작업환경에서 발생하는 유해요인의 농도나 강도는 과거에 비해 상대적으로 낮아졌으나 다중요인에 의한 복합적 유해요인에 대한 건강장해가 새로운 문제점으로 드러나고 있다. 특히 복합유기용제 노출에 의한 건강장해와 저농도에서의 노출에서도 건강장해를 입을 수 있는 물질에 대한 관심은 과거보다 더 높아졌다.

왜냐하면 일반적으로 산업장에서 사용되는 유기용제나 화학물질은 순도가 그다지 높지 않아 각종 불순물이 혼합되어 있으며, 특히 휘발유와 같은 유제품은 그 제품자체가 복합 유기용제이기 때문에 공기 중으로 휘발되는 유기용제의 종류도 보통 수 중에서 수십 종에 이른다. 이것은 곧 작업환경측정 및 분석방법도 이에 적합해야 한다는 것을 의미한다.

산업위생분야에서 복합유기용제에 대한 작업환경측정 및 분석의 표준방법은 활성탄을 이용한 시료의 채취와 가스크로마토그래피(Gas Chromatography, GC)에 의한 분석방법을 사용하고 있다. GC를 사용하여 분석하는 경우, 분석대상물질이 많으면 많을수록 분리관(column)의 길이가 길어져야한다 것을 의미하고, 이는 곧 시료당 분석시간이 오래 걸린다는 것을 의미한다.

최근 사용되는 대부분의 GC에는 자동시료주입기(auto-sample)가 장

착되어 있기 때문에 활성탄에서 CS₂ 용매로 탈착한 시료가 담긴 GC분석용 유리병(vial)을 GC의 자동시료주입기의 원판(tray)에 올려놓으면 자동적으로 분석이 이루어진다. 따라서 대부분의 실험실에서는 유리병(vial)에 담긴 시료를 한꺼번에 자동시료주입기 원판(tray)에 올려놓고 분석한다. 이때 한번 올려놓은 시료 수는 보통 수십 개에 이른다.

이런 경우, 위에서 살펴 본 바와 같이 시료당 분석 시간이 오래 걸리는 경우, 전체 시료의 분석이 완료되기까지는 상당한 시간이 걸리게 됨으로써 유리병에 담긴 시료의 안정성에 문제가 발생할 수 있다. 비록 GC 분석용 유리병은 테플론으로 처리된 뚜껑으로 단단히 막지만 CS₂를 비롯한 유기용제 시료는 일부 손실이 일어나는 현상을 종종 발견할 수 있기 때문이다. CS₂에 포함된 복합 유기용제가 모두 균일한 정도로 손실이 일어나면 CS₂내의 복합유기용제 농도가 일정하게 유지되어 비록 일부 시료가 손실된다고 하여도 실제 GC분석을 통한 최종결과에는 영향을 미치지 않을 것이다.

그러나 실제 각각의 유기용제는 증기압이 다르기 때문에 휘발에 의한 손실이 이어날 경우 CS₂내 유기용제의 농도가 달라짐에 따라 GC에 의한 최종분석결과는 다르게 나타나게 된다. 결국 일정 시간이 경과한 이후부터는 일부 유기용제는 과대 또는 과소평가 될 가능성이 있다. 증기압이 높은 유기용제는 상대적으로 손실이 커져서 과소평가 될 가능성이 크며, 상대적으로 증기압이 낮은 유기용제의 경우 과대평가 될 가능성이 크다.

이에 본 연구에서는 GC를 이용한 복합유기용제 분석 시 분석시간이 경과함에 따라 유기용제별 손실여부를 검증하고 이를 정량적으로 파악하여 향후 복합유기용제 분석 시 정확도를 향상시킬 수 있는 방법에

대한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 연구목적

본 연구는 작업환경에서 유기용제를 채취한 활성탄 시료를 GC로 분석할 때 분석시간이 오래 소요됨으로써 자동시료주입기에 장착한 시료에서 일부 손실이 발생하는 정도를 정량적으로 파악하고 그 특성을 살펴보기 위하여 실시되었다.

본 연구의 목적은 산업장에서 흔히 취급되는 발암성 유기용제의 종류를 선정하고, 이들 발암성 혼합 유기용제를 GC를 이용하여 동시에 분리정량할 수 있는 방법을 찾고 자동시료주입기 사용시 시료의 안정성과 시료보관에 따른 GC의 반응을 분석함으로써 추후 이들 분야의 기초 자료로 활용함은 물론 자동시료주입기를 취급하는 GC분석자들의 시료관리에 일조가 되고자 본 연구를 시도하였다.

II. 실험 및 평가방법

1. 물질 선정

사업장에서는 매우 많은 종류의 화학물질이 사용되고 있다. 이 화학물질들은 작업장의 환경에 따라 단일성분으로 사용되기도 하지만 대부분은 작업조건에 맞게 복합화학물질로 사용되고 있다. 따라서 근로자들의 노출 경향은 단일물질 노출보다는 여러 가지의 화학물질이 혼합된 복합물질에 노출되고 있다고 판단되므로 본 연구에서도 복합물질을 대상으로 유기용제 분석시 시료의 안전성에 대한 기초자료를 얻고자 네 가지의 선정조건을 가지고 대상물질을 선정하였다.

대상물질의 선정요건은 1) 사업장에서 널리 사용되고, 2) 유기용제 분석시 시료의 안정성에 영향을 끼치는 요인을 고려한 비중, 분자량, 끓는점이 다른 물질이어야 하며, 3) 저농도에서의 시료 안전성을 평가하기 위하여 노출기준이 낮은 물질, 4) 유해성이 높아 사용에 있어 매우 민감한 물질을 대상으로 하였다. 이러한 선정요건을 기준으로 [표 1]과 같은 물질을 선정하였으며, 선정된 대상물질을 연구목적에 맞게 [표 2]와 같이 일정비율로 혼합한 후 사용하였다.

[표 1] 연구에 사용된 분석물질의 특성

Substance	CAS No.	Molecular weight	Boiling point in °C	Vapor Pressure in mmHg at 20°C
Pentane	109-66-0	72.15	35~36	426
CS ₂	95-47-6	76.13	46	200
Hexane	110-54-3	86.18	69	124
Benzene	71-43-2	78.11	80	75
Cyclohexane	110-83-8	82.15	83	67
Heptane	142-82-5	100.21	98	40
Methylcyclohexane	108-87-2	98.19	101	37
Toluene	108-88-3	92.14	110.6	22
Octane	111-65-9	114.23	125~127	11
Ethylbenzene	100-41-4	106.17	136	7.1
O-Xylene	95-47-6	106.17	143~145	6.6

[표 2] 유기용제 혼합액(Mixing Solvent; MS) 제조

Substance	Calculated conc. (mg/ml)	Mixing Ratio (ml)
Pentane	2.62 ~ 335.36	10
Hexane	1.65 ~ 211.82	6
Cyclohexane	1.36 ~ 173.79	4
Benzene	0.37 ~ 46.82	1
Heptane	1.15 ~ 146.57	4
Methylcyclohexane	1.23 ~ 165.00	4
Toluene	1.09 ~ 139.02	3
Octane	1.18 ~ 150.64	4
Ethylbenzene	2.54 ~ 325.13	7
O-xylene	1.82 ~ 232.50	5

대상물질의 노동부와 미국 산업위생전문가 협의회 (American Conference of Government Industrial Hygienists, ACGIH)의 노출기준은 [표 3]과 같다.

[표 3] 각기관의 물질별 노출기준. (ppm)

Substance	노동부		ACGIH	
	TWA	STEL	TLV	STEL
Pentane	600	750	600	750
Hexane	500	1000	50	
Benzene	1		0.5	2.5
Cyclohexene	300		300	
Heptane	400	500	400	500
Methylcyclohexane	400		400	
Toluene	100	150	50	
Octane	300	375	300	375
Ethylbenzene	100	125	100	125
O-Xylene	100	150	100	150

2. 분석기기 조건

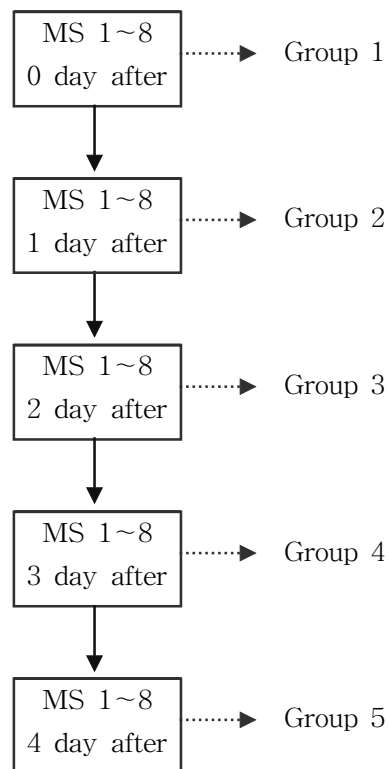
GC는 Agilent 6890N을 사용하였고, GC의 분석조건은 [표 4]와 같다. 10종 유기용제 혼합액(MS)을 각각 1 μ l씩 취하여 시료주입구에 주입한 후 컬럼 온도를 60℃로 하여 검출기 온도를 250℃로, 주입구 온도를 220℃로 하였다.

[표 4] GC 분석조건

Variable	Conditions
Oven temp	50 °C
Injector temp	220 °C
Injector Pressure	4.95 psi
Split ratio	30:1
Column	Agilent HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane
Mode	constant flow
Column Initial flow	1.0 mL/min
Detector temp	250 °C
Hydrogen flow	30.0 mL/min
Air flow	300.0 mL/min
Makeup flow	15.0 mL/min
Inlet Sample Washes	3
Inlet Sample Pumps	3
Injection Volume	1.0 microliters
Syringe Size	10.0 microliters
Plunger Speed	Fast

3. 시료보관 방법

시료는 특별한 보관장소가 아닌 자동시료주입기 Tray에 보관하였다. 주기적으로 온도, 습도를 체크하고, 실험실내의 온도는 $22.5^{\circ}\text{C}(\pm 1)$, 습도는 $35\%(\pm 5\%)$ 를 유지하여 자동시료주입기의 시료들을 시간을 변화하여 분석하였다. 10종 유기용제 혼합액 8개의 시료를 1 ml씩 취하여 Vial에 담은 후 다섯 개의 그룹으로 지정하여 자동시료주입기의 Tray에 올려놓았다. 다섯 개의 그룹은 보관날을 그날 제조하여 분석한 0일에서 4일까지로 하여 나눈 것이다(Group 1= 보관 0일, Group 2= 보관 1일, Group 3= 보관 2일, Group 4= 보관 3일, Group 5= 보관 4일).

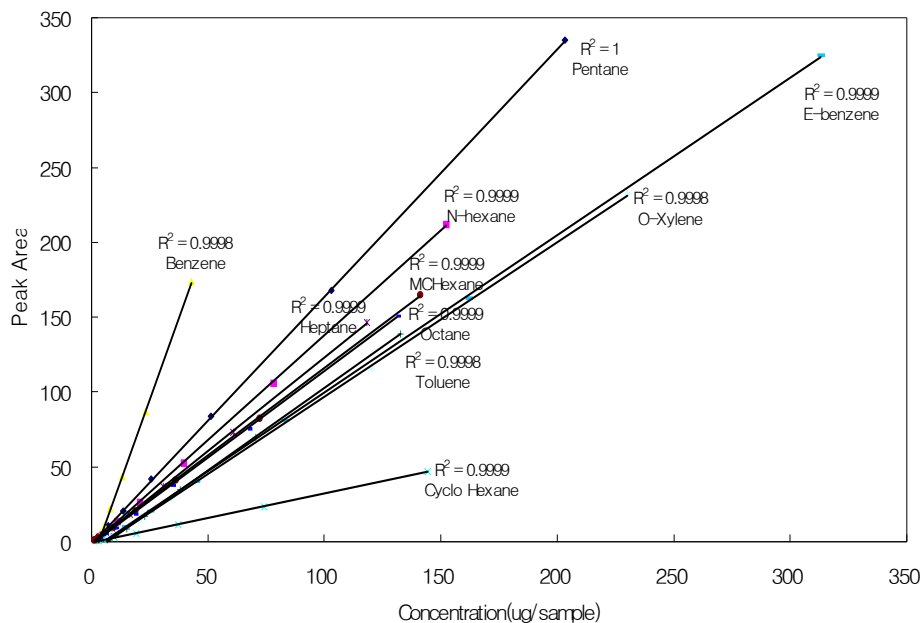


[그림 1] 분석순서도.

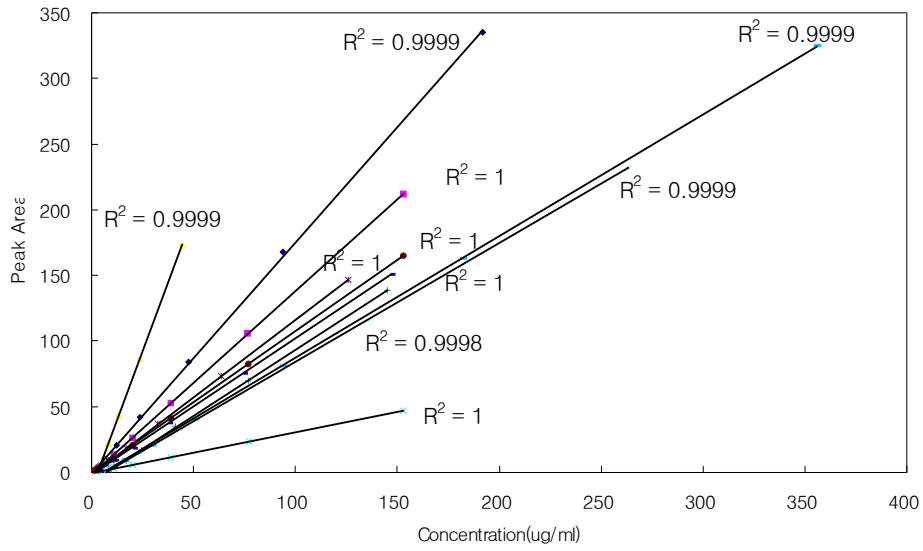
III. 결과 및 고찰

1. 시료 제작의 검증과 변화

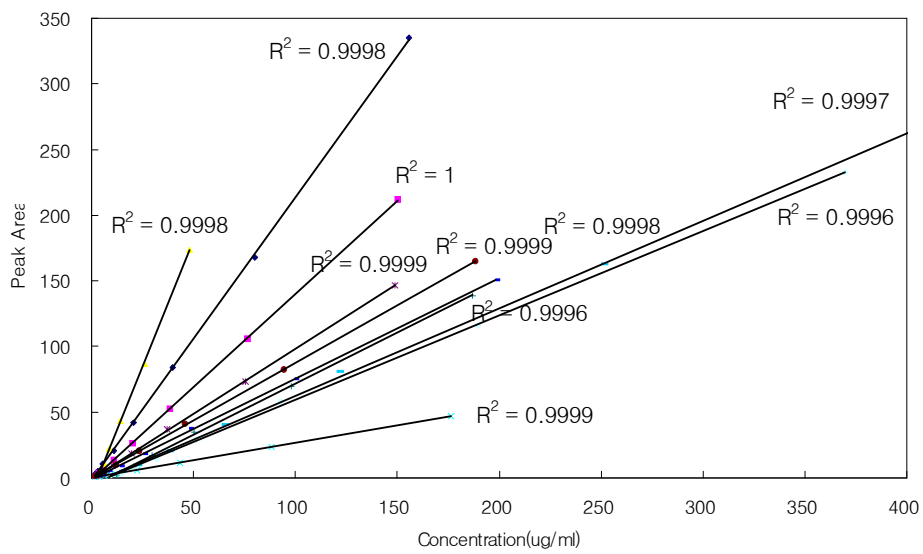
본 연구에서 제작한 시료를 분석할 때 GC반응의 변화와 표준농도를 검증하고자 검량선을 작성하였다. 40개의 시료를 시간을 변화하여 5번씩 분석하였고 각 물질별 검량선을 작성하였다. 대부분 물질의 검량선은 직선성이 뚜렷하였고 전체 Group의 검량선중 처음, 중간, 마지막의 검량선만을 나타냈다. 그 결과 [그림 2], [그림 3], [그림 4]과 같은 결과를 보였고, 대부분의 검량선 상관계수(R^2)가 0.999이상이었다.



[그림 2] Group 1의 표준검량선.



[그림 3] Group 3의 표준검량선.

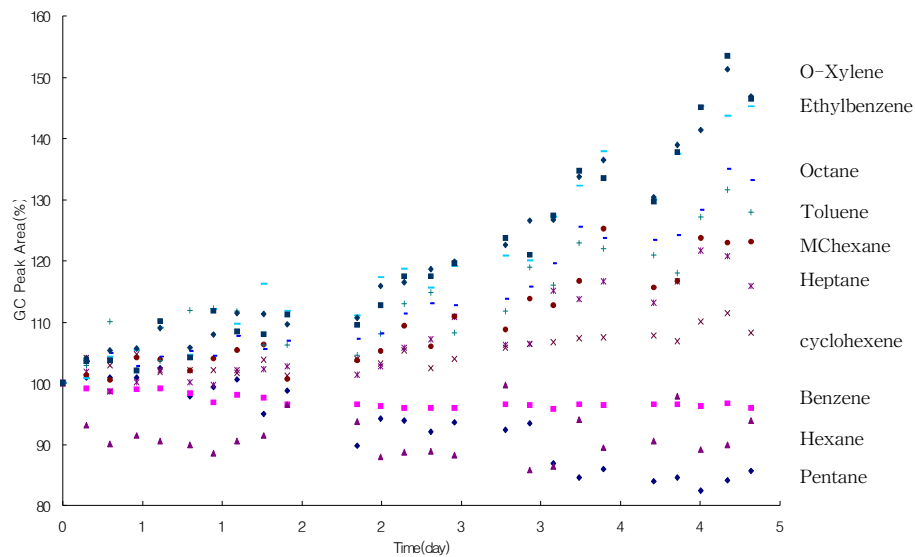


[그림 4] Group 5의 표준검량선.

이 결과는 시료들이 시간이 지남에 따라 농도값이 전체적으로 일정하게 변한다는 것을 알 수 있다. 농도와 Area의 상관관계가 높다는 것은 개별 물질, 시료별 GC Peak Area가 일정한 변화를 가진다는 것을 알 수 있고 그룹별 상관계수는 위 표와 같이 0.9996이상으로 직선성이 매우 양호한 결과를 얻었다.

2. 시료보관 시간경과에 따른 물질별 농도 변화

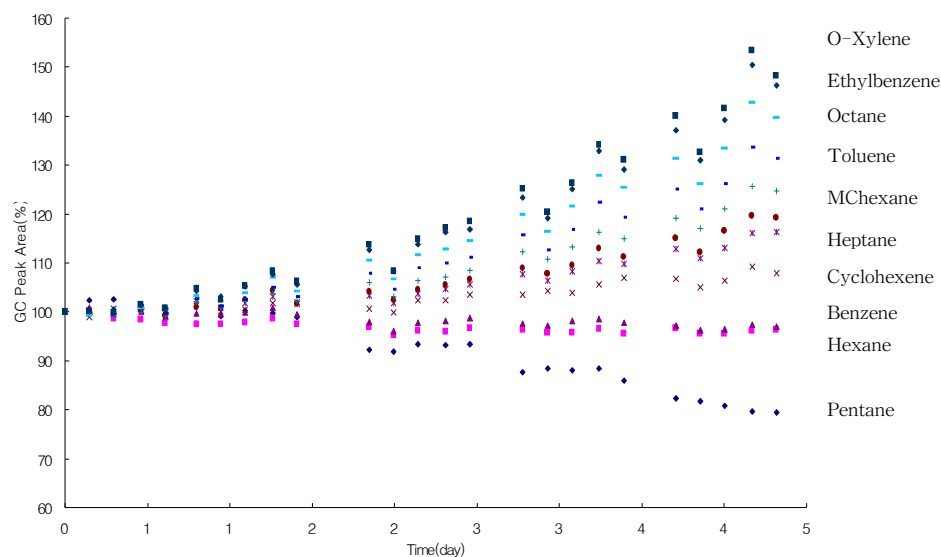
다음의 그래프는 시간에 따른 동일 번호 시료에 있는 모든 물질의 Peak Area를 보여주는 결과이다. 탈착용매를 포함한 11가지의 물질량은 변화하였고 증가 또는 감소의 경향을 나타냈다.



[그림 5] MS 1의 분석시간에 따른 Peak Area의 변화.

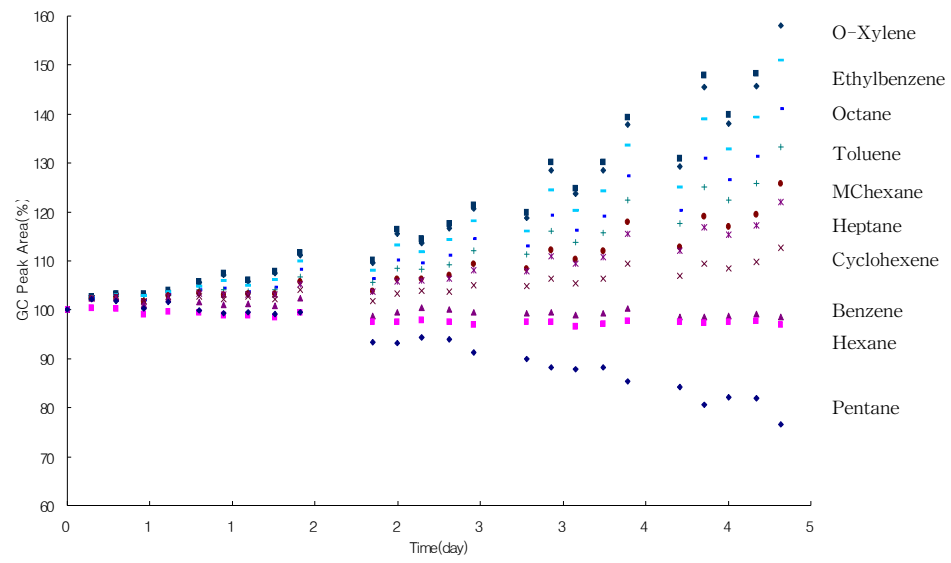
MS 1번 시료의 각 물질 농도는 C5 2.62 ug/ml, C6 1.65 ug/ml, Cyclohexane 1.36 ug/ml, Benzene 0.37 ug/ml, C7 1.15 ug/ml, Methylcyclohexane 1.29 ug/ml, Toluene 1.09 ug/ml, C8 1.18 ug/ml, Ethylbenzene 2.54 ug/ml, o-xylene 1.82 ug/ml 로서 가장 낮은 농도의 시료이다. MS 1번의 시간에 따른 Peak Area값의 변화는 빨리 발생하였다. 낮은 농도에서의 휘발이 불안정하다는 것을 알 수 있고 Peak

Area의 증감이 불규칙적으로 나타났다. 농도가 증가하는 시료일수록 Peak Area의 증감은 확실한 경향을 보였다.



[그림 6] MS 5의 분석시간에 따른 Peak Area의 변화.

모든 시료들은 시간에 따라 Peak Area가 변화하였다. 그러나 탈착용매(CS_2)의 변화는 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 시료의 탈착용매의 양이 많아 Peak Area가 넓기 때문일 것으로 판단된다. 시간이 지남에 따라 시료의 휘발이 눈에 띄게 증가하여 4일후에 Vial에 담긴 시료의 양이 1/2로 줄어들음을 볼 수 있었다. 저농도의 시료는 분석 시작 후 3시간이 지났을 때 Area는 $\pm 7\%$ 의 변화를 보였고, 고농도의 시료는 1일까지 Area 변화는 $\pm 3\%$ 로 증감의 폭이 적었다. 탈착용매에 있는 각 물질의 양이 차이가 있기 때문이라 생각한다.



[그림 7] MS 8 의 분석시간에 따른 Peak Area의 변화.

3. 물질별 결과

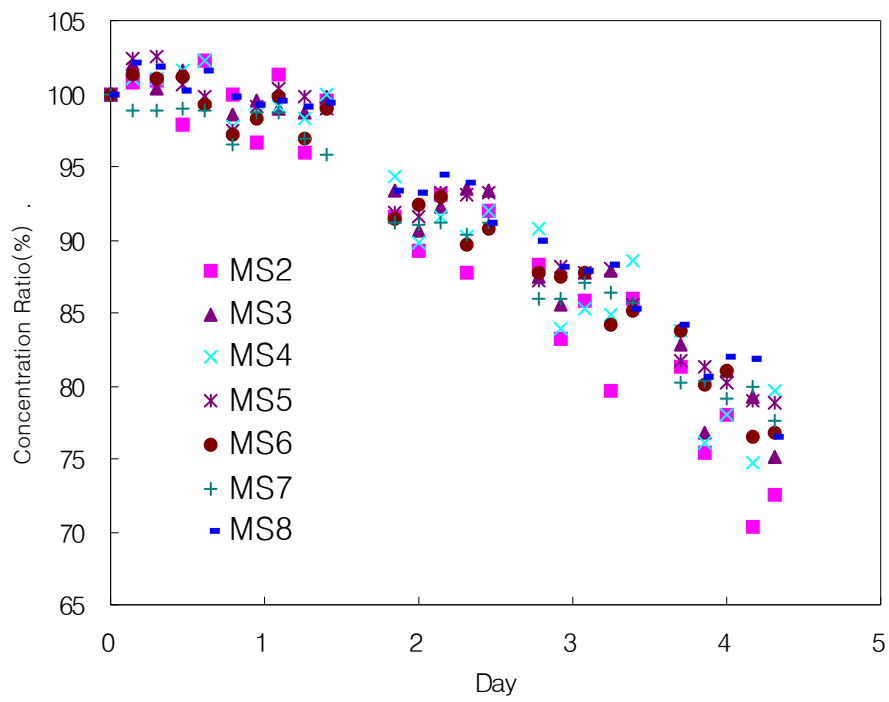
실험 초기에 각물질의 원액으로 혼합용액을 제작하여 GC에 주입해서 얻은 물질량을 100으로 놓았을 때 시간이 지남에 따른 물질량의 변화를 나타내었다.

Retention Time이 적은 물질은 분석시간에 따른 물질량의 감소를 나타내고 있는 반면에 Retention Time이 큰 물질은 물질량이 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 혼합물질별로 보면 Pentane, CS₂, Hexane은 감소하였고, Benzene, Cyclohexene, Heptane, Methylcyclohexane, Toluene, Octane, Ethylbenzene, O-Xylene은 증가하였다.

1일이 지난 Pentane은 처음 Area의 7~10%의 변화를 나타냈다. 분석시작 후 4일째 되는 Area는 처음의 20%가 감소한 것으로 나타났다. 혼합용액의 물질중 Pentane의 감소가 가장 많이 나타났다. 탈착용매로 사용된 CS₂의 변화는 분석시작 4일이 경과되어도 2~3%의 감소로 큰 변화는 없었다. 이는 시료내 포함된 CS₂의 양이 많아서 휘발의 영향이 크지 않은 것으로 생각된다. Hexane의 Area도 4일이 지나도 2%의 차이밖에 나지 않았다.

표준용액중 Benzene의 농도범위는 0.37 ug/ml ~ 46.82 ug/ml이다. 다른 물질의 노출기준보다 낮기 때문에 상대적으로 낮은 농도를 제조하였다. 가장 낮은 농도인 MS 1은 GC반응이 불규칙하여 결과에서 제외시켰다. N-Hexane의 MS 1~3, Benzene MS 2 와 Methylcyclohexane의 MS 2도 GC반응이 불규칙하여 결과에서 제외시

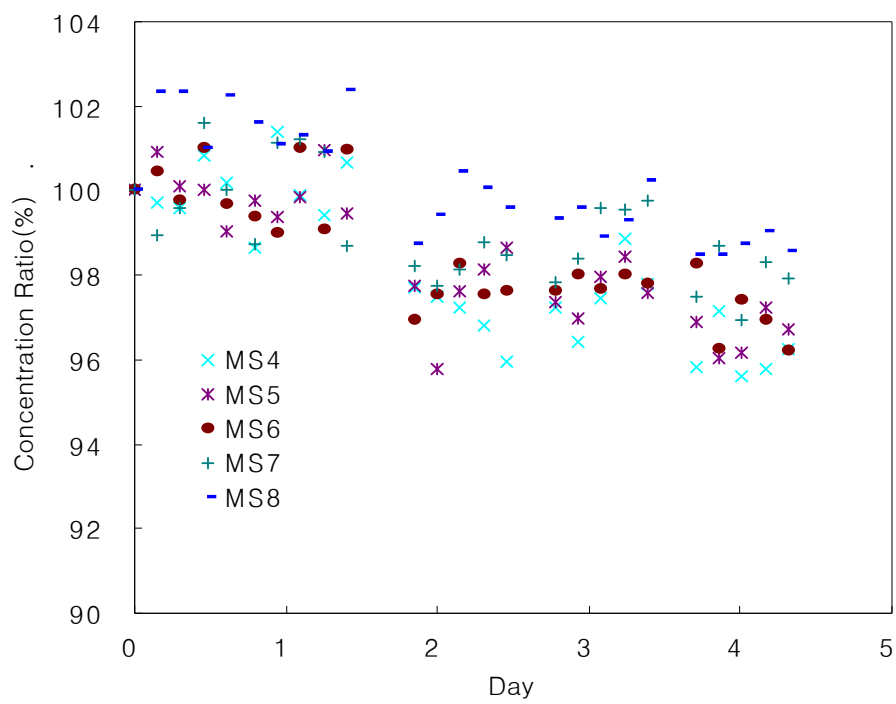
켰다. Benzene은 시료보관 후 3일이 지난 후부터 Peak Area의 차이를 보였다. Hexane부터 Retention Time이 느린 물질들은 감소경향을 보이지 않고 증가하였다. 이는 상대적으로 휘발된 물질을 차지하는 해당 물질의 농도가 증가되었기 때문이라 생각한다. Methycyclohexane은 다른 물질의 변화에 비해 증감이 불규칙적이다. 그러나 대체로 증가하는 것을 알 수 있다.



[그림 8] Pentane의 시간에 따른 농도 변화.

[표 5] Pentane의 농도 및 변화율

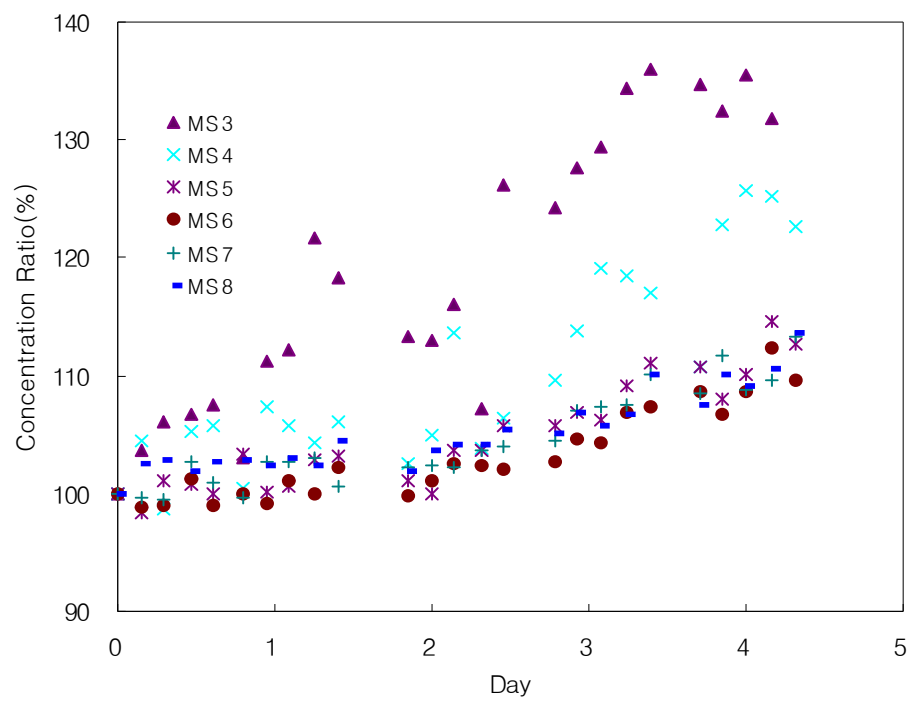
Day	Mean SD	혼합 용액의 농도수준(ug/1ml CS ₂ (%))						
		MS 1	MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	MS 7
0	Mean	5.4 (100)	10.5 (101)	21.2 (101)	41.7 (101)	84.2 (101)	167.8 (99)	338.6 (101)
	SD	0.086	0.112	0.177	0.536	0.761	0.872	3.257
1	Mean	5.3 (99)	10.4 (99)	20.7 (99)	40.8 (99)	82.2 (98)	164.8 (97)	332.8 (99)
	SD	0.121	0.052	0.172	0.446	1.035	2.236	1.006
2	Mean	4.8 (91)	9.7 (93)	19.2 (92)	38.2 (93)	76.5 (91)	154.0 (91)	312.0 (93)
	SD	0.116	0.127	0.384	0.322	1.051	0.584	4.057
3	Mean	4.5 (85)	9.1 (87)	18.2 (87)	36.0 (87)	72.4 (86)	146.0 (86)	294.2 (88)
	SD	0.175	0.124	0.603	0.436	1.425	0.910	5.631
4	Mean	4.0 (75)	8.3 (79)	16.4 (78)	33.1 (80)	66.7 (80)	134.5 (79)	271.2 (81)
	SD	0.232	0.324	0.736	0.539	2.549	1.872	9.451



[그림 9] n-Hexane의 시간에 따른 농도 변화.

[표 6] n-Hexane의 농도 및 변화율

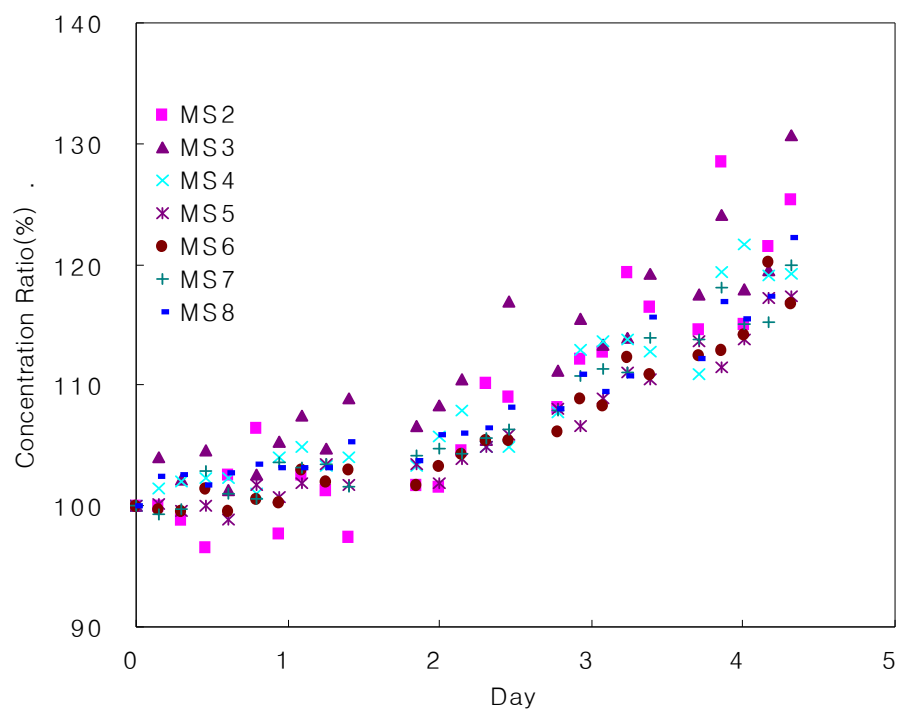
Day	Mean SD	혼합 용액의 농도수준(ug/1ml CS ₂ (%))				
		MS 4	MS 5	MS 6	MS 7	MS 8
0	Mean	13.4 (100)	26.7 (100)	53.5 (100)	107.2 (100)	214.4 (102)
	SD	0.065	0.180	0.295	1.058	2.219
1	Mean	13.4 (100)	26.7 (100)	53.3 (100)	107.3 (100)	214.1 (101)
	SD	0.143	0.169	0.539	1.401	1.192
2	Mean	13.0 (97)	26.1 (98)	52.1 (98)	105.3 (98)	210.3 (100)
	SD	0.093	0.293	0.256	0.411	1.375
3	Mean	13.1 (98)	26.1 (98)	52.2 (98)	106.1 (99)	209.9 (99)
	SD	0.119	0.149	0.096	0.927	1.050
4	Mean	12.9 (96)	25.8 (97)	51.8 (97)	104.9 (98)	208.2 (99)
	SD	0.082	0.135	0.464	0.727	0.473



[그림 10] Benzene의 시간에 따른 농도 변화.

[표 7] Benzene의 농도 및 변화율

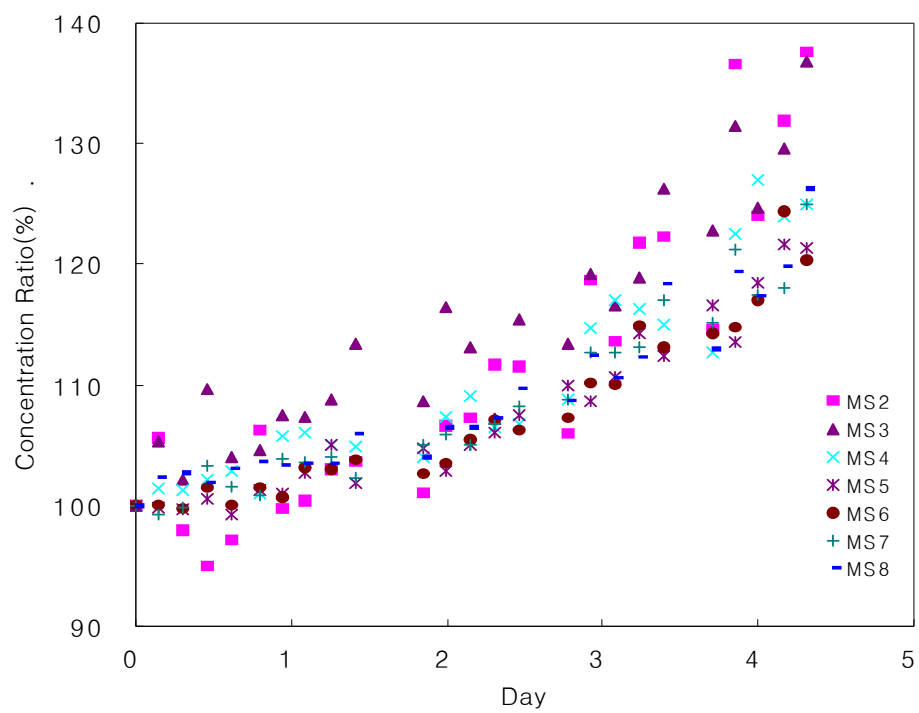
Day	Mean SD	혼합 용액의 농도수준(ug/1ml CS ₂ (%))					
		MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	MS 7	MS 8
0	Mean	1.4 (105)	3.1 (103)	6.0 (100)	11.8 (100)	23.9 (101)	47.5 (102)
	SD	0.040	0.098	0.062	0.120	0.307	0.552
1	Mean	1.5 (113)	3.2 (105)	6.1 (102)	11.9 (100)	24.2 (102)	48.0 (103)
	SD	0.094	0.082	0.091	0.138	0.354	0.395
2	Mean	1.5 (115)	3.2 (106)	6.1 (103)	12.1 (102)	24.4 (103)	48.4 (104)
	SD	0.091	0.131	0.138	0.135	0.197	0.582
3	Mean	1.7 (130)	3.5 (116)	6.4 (108)	12.5 (105)	25.5 (107)	49.8 (107)
	SD	0.064	0.118	0.133	0.228	0.476	0.901
4	Mean	1.8 (138)	3.7 (121)	6.6 (111)	13.0 (109)	26.2 (110)	51.3 (110)
	SD	0.132	0.185	0.149	0.245	0.488	1.038



[그림 11] Cyclohexane의 시간에 따른 농도(%) 변화.

[표 8] Cyclohexane의 농도 및 변화율

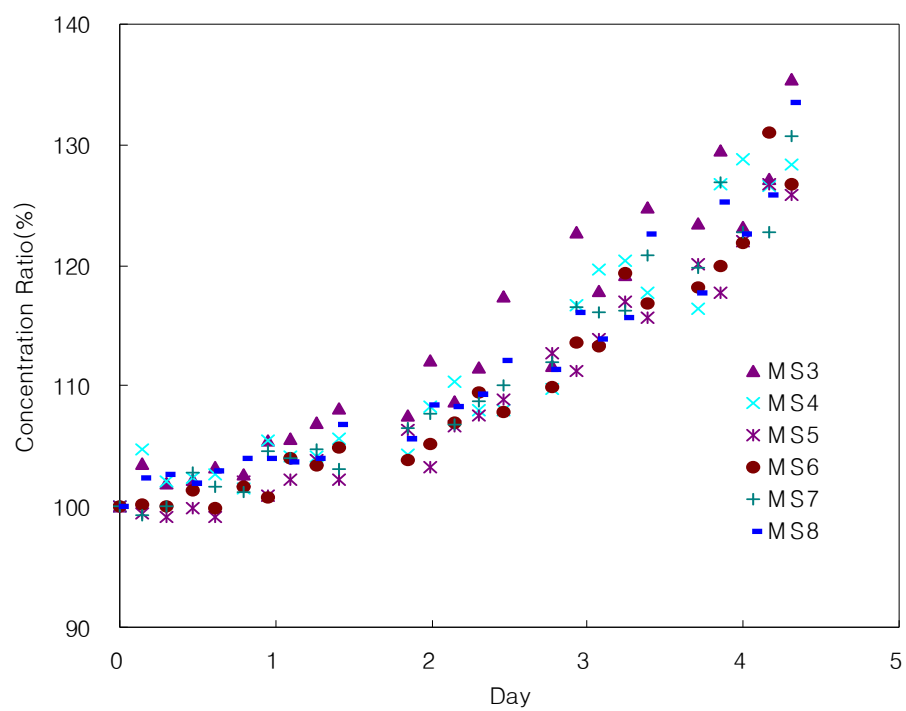
Day	Mean SD	혼합 용액의 농도수준(ug/1ml CS ₂ (%))						
		MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	MS 7	MS 8
0	Mean	2.4 (100)	5.1 (102)	11.0 (102)	22.0 (100)	43.9 (100)	88.6 (101)	176.3 (102)
	SD	0.054	0.095	0.106	0.116	0.334	1.242	1.952
1	Mean	2.5 (101)	5.3 (106)	11.2 (103)	22.5 (102)	44.7 (102)	90.3 (102)	179.4 (104)
	SD	0.092	0.122	0.161	0.207	0.566	1.176	1.583
2	Mean	2.6 (105)	5.5 (110)	11.4 (105)	22.9 (104)	45.6 (104)	92.5 (105)	183.5 (106)
	SD	0.099	0.226	0.184	0.337	0.688	0.800	2.737
3	Mean	2.8 (114)	5.8 (115)	12.2 (112)	24.1 (109)	47.9 (109)	97.8 (111)	192.1 (111)
	SD	0.105	0.152	0.273	0.396	1.041	1.868	4.911
4	Mean	3.0 (121)	6.1 (122)	12.8 (118)	25.3 (115)	50.6 (115)	102.5 (116)	202.2 (117)
	SD	0.151	0.278	0.447	0.553	1.406	2.240	6.298



[그림 12] Heptane의 시간에 따른 농도(%) 변화.

[표 9] Heptane의 농도 및 변화율

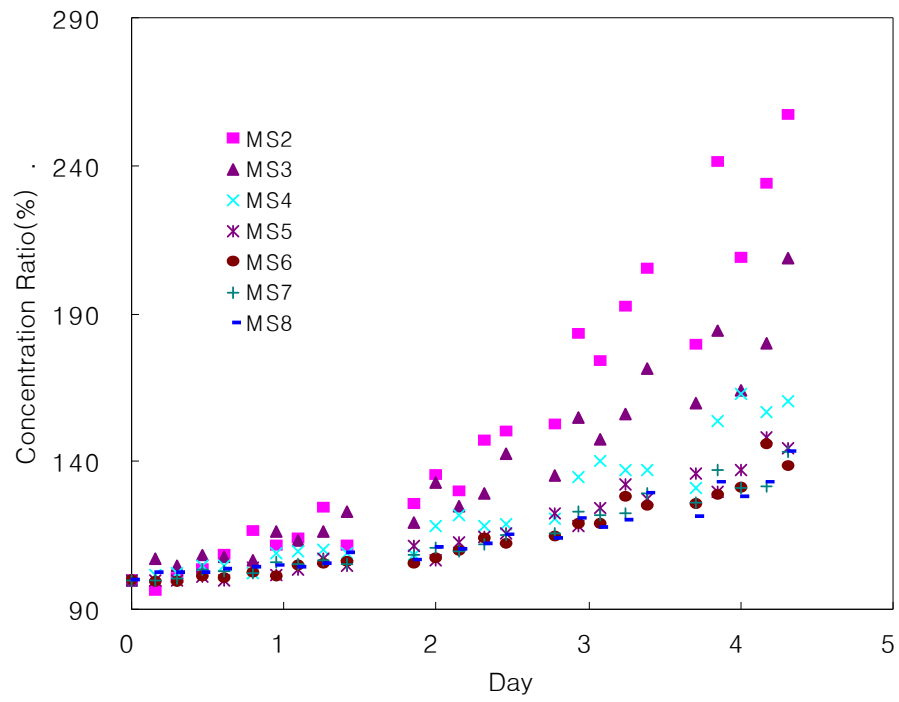
Day	Mean /SD	혼합 용액의 농도수준(ug/1ml CS ₂ (%))						
		MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	MS 7	MS 8
0	Mean	2.2 (99)	4.4 (104)	9.4 (102)	18.6 (100)	37.0 (100)	74.7 (101)	148.9 (102)
	SD	0.089	0.154	0.099	0.090	0.262	1.194	1.707
1	Mean	2.2 (103)	4.6 (108)	9.7 (105)	19.1 (102)	37.8 (102)	76.3 (103)	151.7 (104)
	SD	0.058	0.136	0.187	0.302	0.466	0.997	1.656
2	Mean	2.4 (108)	4.7 (112)	9.9 (107)	19.6 (105)	38.7 (105)	78.7 (106)	155.9 (107)
	SD	0.096	0.173	0.167	0.325	0.697	0.980	2.933
3	Mean	2.5 (116)	5.0 (119)	10.6 (114)	20.7 (111)	41.0 (111)	83.7 (113)	164.1 (112)
	SD	0.149	0.202	0.301	0.413	1.113	2.135	5.292
4	Mean	2.8 (129)	5.5 (129)	11.3 (122)	22.1 (118)	43.6 (118)	88.5 (119)	174.0 (119)
	SD	0.211	0.236	0.516	0.627	1.564	2.818	6.996



[그림 13] Methylcyclohexane의 시간에 따른 농도(%) 변화.

[표 10] Methylcyclohexane의 농도 및 변화율

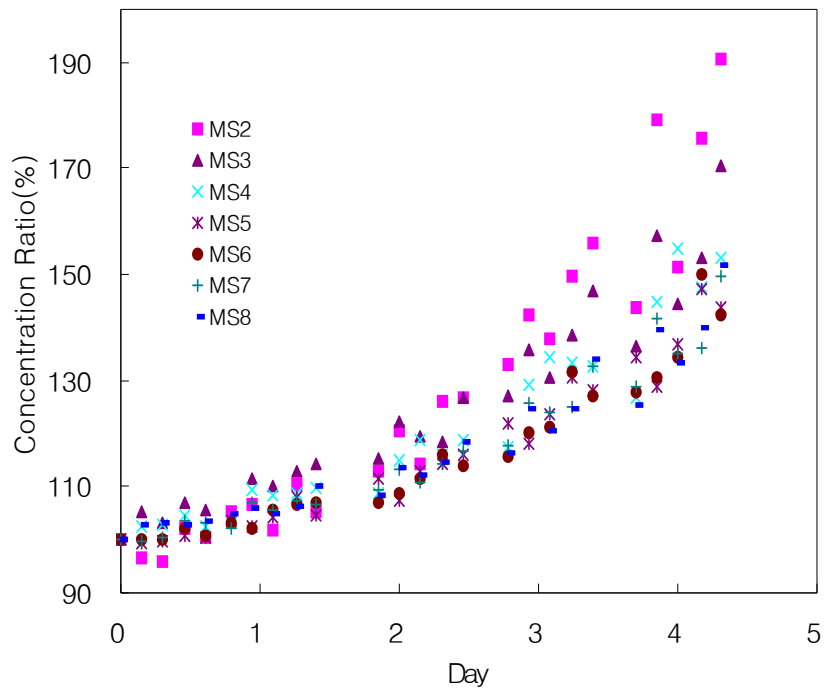
Day	Mean SD	혼합 용액의 농도수준(ug/1ml CS ₂ (%))					
		MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	MS 7	MS 8
0	Mean	4.9 (102)	10.5 (102)	20.9 (100)	41.7 (100)	84.2 (101)	167.6 (102)
	SD	0.068	0.172	0.085	0.256	1.226	1.931
1	Mean	5.0 (106)	10.7 (104)	21.5 (102)	42.8 (103)	86.6 (104)	171.8 (105)
	SD	0.098	0.170	0.223	0.695	1.221	2.096
2	Mean	5.3 (111)	11.1 (108)	22.4 (107)	44.3 (107)	90.2 (108)	178.8 (109)
	SD	0.184	0.226	0.437	0.912	1.214	3.850
3	Mean	5.7 (119)	12.0 (117)	24.0 (114)	47.6 (115)	97.2 (116)	190.6 (116)
	SD	0.243	0.433	0.482	1.512	2.600	6.789
4	Mean	6.1 (128)	12.9 (125)	25.8 (122)	51.3 (124)	104.2 (125)	205.4 (125)
	SD	0.240	0.524	0.801	2.175	3.551	9.452



[그림 14] Toluene의 시간에 따른 농도(%) 변화.

[표 11] Toluene의 농도 및 변화율

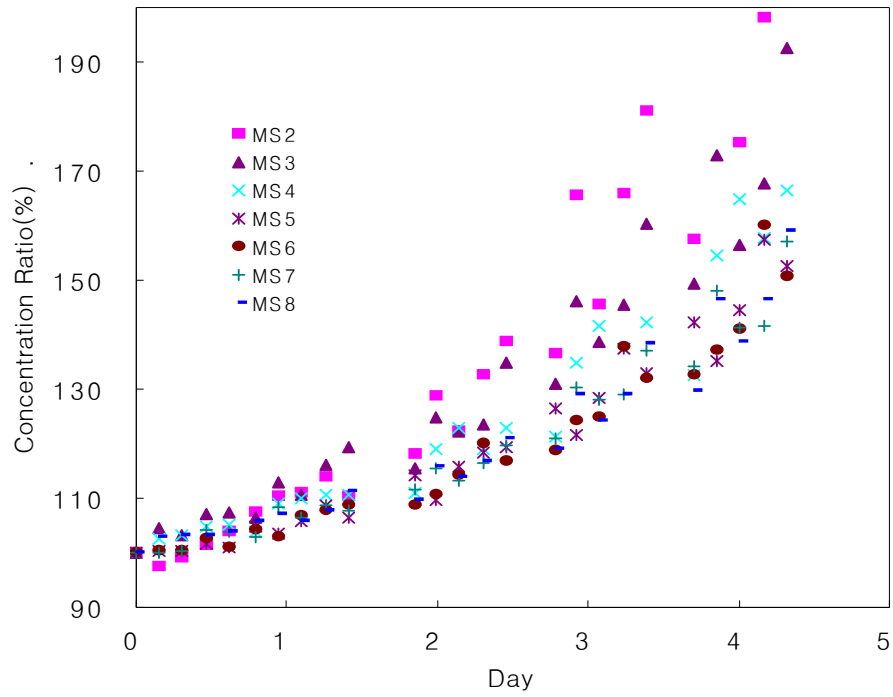
Day	Mean SD	혼합 용액의 농도수준(ug/1ml CS ₂ (%))						
		MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	Ms 7	MS 8
0	Mean	2.4 (102)	4.4 (106)	9.6 (103)	17.6 (100)	34.6 (100)	71.3 (101)	141.4 (102)
	SD	0.103	0.147	0.179	0.107	0.318	1.260	1.678
1	Mean	2.7 (116)	4.8 (115)	10.1 (108)	18.4 (104)	36.0 (104)	73.8 (105)	146.0 (105)
	SD	0.122	0.244	0.294	0.342	0.713	1.278	2.666
2	Mean	3.2 (138)	5.5 (130)	11.0 (117)	19.8 (112)	38.0 (110)	78.2 (111)	153.8 (111)
	SD	0.247	0.368	0.482	0.631	1.181	1.742	4.309
3	Mean	4.2 (181)	6.4 (153)	12.6 (134)	22.0 (125)	41.9 (121)	86.0 (122)	166.5 (120)
	SD	0.465	0.554	0.733	0.924	1.890	3.348	7.710
4	Mean	5.2 (224)	7.5 (179)	14.4 (153)	24.6 (139)	46.4 (134)	94.1 (134)	182.5 (132)
	SD	0.713	0.813	1.204	1.267	2.815	4.607	11.047



[그림 15] Octane의 시간에 따른 농도(%) 변화.

[표 12] Octane의 농도 및 변화율

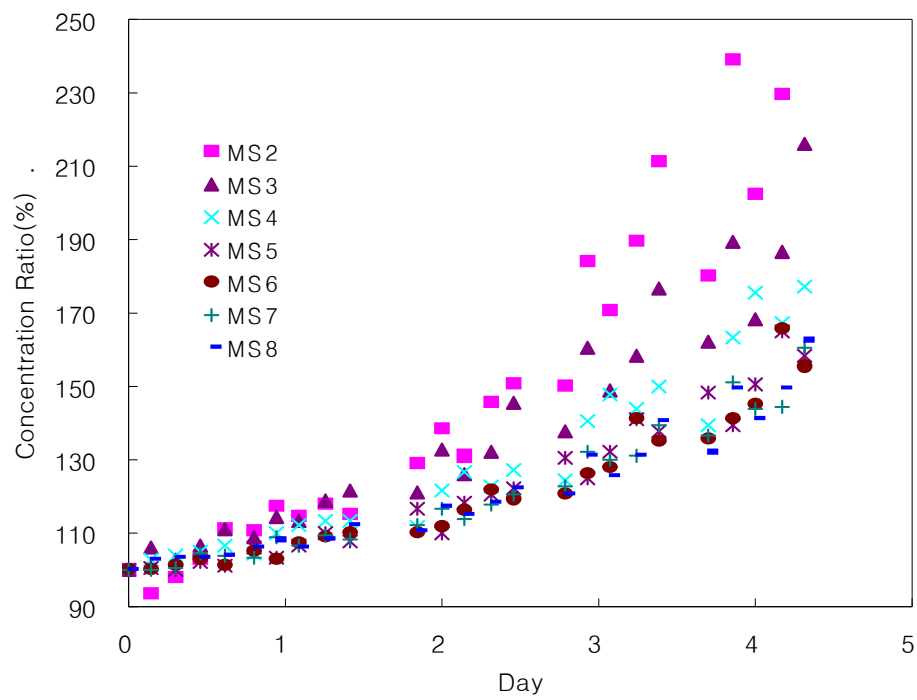
Day	Mean	혼합 용액의 농도수준(ug/1ml CS ₂ (%))						
	SD	MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	Ms 7	MS 8
0	Mean	2.1 (99)	4.7 (104)	9.8 (103)	19.3 (100)	38.1 (101)	77.2 (101)	153.9 (103)
	SD	0.057	0.123	0.156	0.117	0.326	1.370	2.169
1	Mean	2.3 (106)	5.0 (111)	10.3 (108)	20.2 (105)	39.8 (105)	80.5 (106)	159.9 (106)
	SD	0.066	0.178	0.245	0.383	0.816	1.608	3.137
2	Mean	2.6 (120)	5.4 (121)	11.0 (115)	21.7 (112)	42.3 (111)	86.0 (113)	170.2 (113)
	SD	0.137	0.198	0.397	0.633	1.404	2.138	5.578
3	Mean	3.1 (144)	6.1 (136)	12.3 (129)	24.0 (125)	46.7 (123)	95.2 (125)	186.2 (124)
	SD	0.196	0.347	0.669	0.960	2.369	4.020	9.808
4	Mean	3.6 (168)	6.9 (152)	13.8 (146)	26.6 (138)	52.0 (137)	105.3 (138)	207.1 (138)
	SD	0.421	0.581	1.071	1.408	3.437	5.920	14.522



[그림 16] Ethylbenzene의 시간에 따른 농도(%) 변화.

[표 13] Ethylbenzene의 농도 및 변화율

Day	Mean SD	혼합 용액의 농도수준(ug/1ml CS ₂ (%))						
		MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	Ms 7	MS 8
0	Mean	4.6 (100)	10.0 (104)	21.5 (103)	41.8 (101)	82.2 (101)	167.6 (102)	332.5 (103)
	SD	0.113	0.288	0.427	0.280	0.882	3.495	5.015
1	Mean	5.1 (111)	10.8 (113)	22.6 (109)	43.9 (106)	86.4 (106)	176.1 (107)	348.3 (108)
	SD	0.103	0.474	0.586	0.809	2.067	3.860	7.387
2	Mean	5.9 (128)	11.9 (124)	24.8 (119)	47.9 (115)	92.9 (114)	190.0 (115)	374.0 (116)
	SD	0.378	0.664	1.016	1.610	3.698	5.177	13.389
3	Mean	7.3 (159)	13.8 (144)	28.2 (135)	53.7 (129)	103.9 (128)	212.7 (129)	414.3 (128)
	SD	0.817	1.042	1.764	2.488	6.086	9.556	23.188
4	Mean	8.9 (193)	16.0 (168)	32.3 (155)	60.7 (146)	117.5 (144)	238.1 (144)	466.7 (144)
	SD	1.231	1.590	2.828	3.610	8.983	14.135	35.097



[그림 17] O-Xylene의 시간에 따른 농도(%) 변화.

[표 14] O-Xylene의 농도 및 변화율

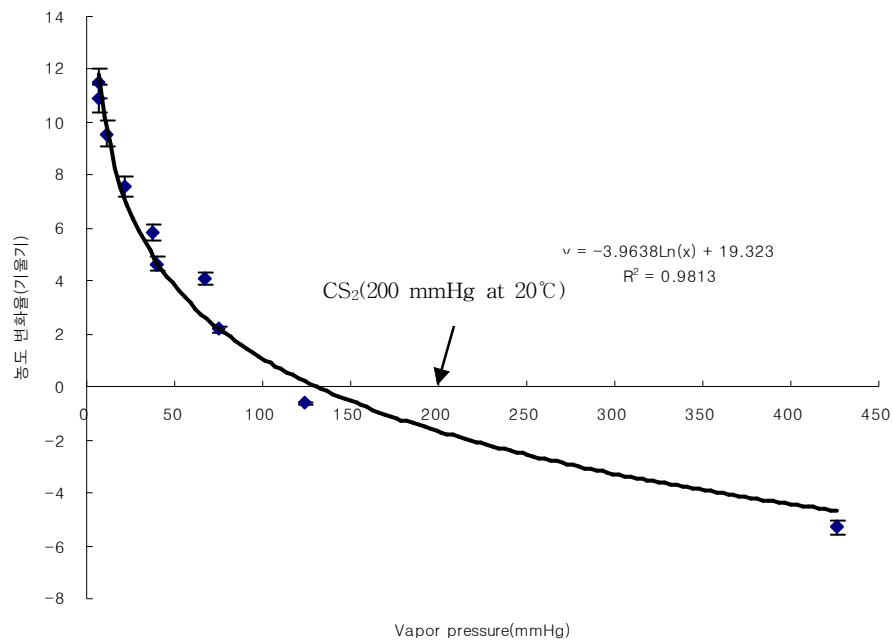
Day	Mean SD	혼합 용액의 농도수준(ug/1ml CS ₂ (%))					
		MS 2	MS 3	MS 4	MS 5	MS 6	Ms 7 MS 8
0	Mean	3.4 (101)	7.2 (105)	15.7 (104)	29.8 (101)	58.5 (101)	120.2 (102) 237.9 (103)
	SD	0.218	0.283	0.367	0.261	0.697	2.585 3.746
1	Mean	3.8 (115)	7.9 (115)	16.7 (111)	31.6 (107)	61.8 (107)	126.9 (107) 250.0 (108)
	SD	0.091	0.341	0.560	0.754	1.631	2.984 5.651
2	Mean	4.6 (139)	9.0 (132)	18.4 (122)	34.8 (118)	66.9 (116)	137.5 (116) 269.7 (117)
	SD	0.310	0.618	0.966	1.391	2.862	3.977 9.897
3	Mean	6.0 (181)	10.7 (157)	21.4 (141)	39.4 (133)	75.3 (130)	154.9 (131) 300.2 (130)
	SD	0.757	0.987	1.534	1.898	4.630	7.103 17.179
4	Mean	7.5 (226)	12.6 (185)	24.9 (165)	45.1 (152)	85.9 (148)	174.3 (147) 339.9 (147)
	SD	1.240	1.445	2.308	2.863	6.953	10.565 26.240

4. 각 물질별 농도 변화율과 증기압

실험에 사용된 물질의 증기압과 각 물질량의 변화율을 시료별로 분류하여 평균값을 비교하였다. 시간에 따른 변화율은 실험시작시의 물질량을 100으로 하고 그 값과 비교한 증감소의 정도로 하였다. 10가지 물질중 Pentane, Hexane은 시간이 지남에 따라 Peak Area가 감소하여 보관시간과의 회기분석에서는 기울기가 음의 값을 보였고, Benzene, Cyclohexane, Heptane, Methylcyclohexane, Toluene, Octane, Ethyl benzene, O-Xylene은 Peak Area가 시간이 지남에 따라 증가하여 보관 시간과의 회기분석에서 기울기는 양의 값을 보였다. 보관시간과 Peak Area의 변화를 회귀분석하여 기울기를 변화율로 하고 각 물질의 증기압과 비교하였다. [표 16]는 각 물질별 증기압과 시료별 변화율 결과이다.

[표 15] 각 물질별 증기압과 농도에 따른 변화율.

Substances	O-Xylene	Ethyl benzene	Octane	Toluene	MC hexane	Heptane	c-hexene	Benzene	Hexane	Pentane
Vapor pressure (mmHg)	6.6	7.1	11	22	37	40	67	75	124	426
MS 1	10.479	10.197	9.755	7.038	5.490	5.334	4.840	1.812	-0.273	-4.543
MS 2	11.964	11.275	9.926	7.971	5.076	4.259	3.874	2.406	-0.311	-5.396
MS 3	11.384	10.758	9.219	7.254	5.888	4.534	4.134	2.484	-0.416	-5.159
MS 4	11.763	11.122	9.634	7.594	5.794	4.575	3.969	2.402	-0.920	-5.650
MS 5	11.487	10.811	9.333	7.419	5.886	4.450	3.719	1.920	-0.854	-5.414
MS 6	11.561	10.954	9.405	7.562	6.141	4.593	3.979	1.995	-0.836	-5.584
MS 7	11.727	11.174	9.766	7.971	6.386	4.941	4.214	2.374	-0.528	-5.240
MS 8	11.587	11.010	9.497	7.644	6.192	4.616	4.017	2.070	-0.782	-5.457
Mean	11.494	10.913	9.567	7.557	5.857	4.663	4.093	2.183	-0.615	-5.305
SD	0.448	0.338	0.244	0.323	0.418	0.331	0.337	0.262	0.263	0.348



[그림 18] 물질별 증기압과 농도 변화율과의 관계.

증기압이 증가함에 따라 혼합유기용제중의 각 물질의 농도 변화율은 감소하는 경향을 보인다. 증기압이 가장 낮은 o-Xylene의 변화율은 $11.49(\pm 0.45)$ 이고 증기압이 가장 높은 물질은 Pentane의 변화율은 $-5.30(\pm 0.35)$ 였다.

IV. 결 론

1. 각 물질별 시간에 따른 검량선의 상관관계는 0.99이상으로 직선성이 었다. 시간이 지남에 따라 시료에 포함된 개별의 물질은 규칙적으로 변화하였음을 알 수 있다. 이는 농도 계산의 오차를 일으킬 수 있기 때문에 시료 제작후 빠른 시일에 분석이 필요하다.
2. 10가지 휘발성 혼합유기용제의 분석에서 시료의 휘발은 Pentane, CS₂, Hexane은 감소하였고, Benzene, Cyclohexene, Heptane, Methylcyclohexane, Toluene, Octane, Ethylbenzene, O-Xylene은 증가하였다. 혼합물질의 비중, 분자량, BP, 증기압, 화학적 친화력, 극성에 따라 시료의 안전성에 영향을 주는 것으로 생각된다. 표준 유기용제 분석방법을 사용할 때 혼합물의 특성에 따라 적절한 보관 대책이 필요하다.
3. 휘발성 유기용제를 동시정량분석할 때 GC의 자동시료주입기를 이용할 경우 시료가 Tray에서 하루정도 지나게 되면 재현성은 떨어지게 되므로 다시 사용할 수 없다. 혼합유기용제의 각 물질농도는 시간이 지남에 따라 Peak Area의 변화로 인하여 과대 또는 과소평가할 수 있기 때문이다. 자동시료주입기를 사용할 경우 대부분의 분석자들은 GC의 Tray에 다량의 시료를 보관하고 분석이 끝나면 폐기해야한다.
4. 분석시간에 따른 혼합물질의 농도 변화율은 증기압과 연관성을 보였다. 증기압이 낮은 물질은 혼합물질중 증발이 빨리 일어났고, 증기압이 높은 물질의 양은 상대적으로 늘어났다. 혼합물질 분석시 각

물질의 증기압을 고려한 분석이 이루어져야한다.

참고 문헌

백남원 : 산업위생학개론, 신광출판사, 1995;p63, 98 .

박동욱, 윤충식, 백남원 : 작업환경측정. 한국방송통신대학교 출판부,
pp.77-81, 2002. 2.

NIOSH manual of sampling data sheet, DHEW(NIOSH) Publication
No. 77-159, p6, March, 1977.

National Institute of Occupational Safety and Health(NIOSH) :
NIOSH Manual of Analytical Method. 4th ed., 1994.

ABSTRACT

Study on Sample Stability during GC Analysis of Organic Solvent Mixtures

Kim, Seok

Division of Industrial Hygiene Engineering
Graduate School of Occupational Safety and Health
Hansung University

Director

Park, Doo Yong, Dr.P.H., CIH

Charcoal sampling and GC analysis method is a typical workplace measurement method in the industrial hygiene field. For multi-components analytes, it takes usually a long time even for a single sample. When a large number of samples are took, it takes several days to complete the analysis. Thus, for convenience, an auto sampler and tray system attached to the GC is used for a number of samples. During the analysis, organic sample and carbon disulfide in the vial can be lost although the vial is tightly sealed with the cap. This study was conducted to characterize the sample loss patterns and to quantitatively evaluate the loss rate by the time during GC analysis. The test materials were pentane, hexane, benzene, cyclohexene, heptane, methylcyclohexane, toluene, octane, ethylbenzene, and o-xylene. Seven levels of known concentration samples in 1 ml CS₂ were prepared. These samples were analyzed

sequently using GC for 4 days. During the analysis, samples were on the auto tray. The results are as follows:

1. After 24 hours, the concentrations of pentane and hexane were decreased and the concentrations of benzene, cyclohexene, heptane, methylcyclohexane, toluene, octane, ethylbenzene, and o-xylene were increased. As analytical time increases, the decreasing and increasing rates went up.
2. At low level of concentrations, the decreasing and increasing rates were higher compared to the higher concentrations.
3. The concentrations for chemicals having low molecular weights and high vapor pressure decreased. It was assumed that these chemicals evaporates faster than CS₂ thus, the samples were diluted. On the other hand, for chemicals having high molecular weights and low vapor pressure the concentrations were increased. It was believed that CS₂ evaporated more than these chemicals and resulted in concentrating the samples as the amount of CS₂ was decreased.