

가스과 증기의 측정을 위한 직독식 장비

가톨릭의대
이 광 목

본지의 지난 11월호(통권 제55호) 22페이지, 특수유해요인측정법의 제목을 유기용제분석법→원자흡광분광분석법으로 정정합니다.

〈머리말〉

직독식이란 작업현장에서 시료를 채취하고 농도를 측정할 수 있는 것을 의미한다. 이 장치는 원래 유해물의 발산원을 찾거나, 유해물이 새어나오는 것을 감지하거나, 유해물의 농도를 대략적으로 추정하거나, 방호장치(국소배기장치 등)들의 가동상태를 점검하거나, 현장의 가스농도를 계속적으로 감시하고자 할 때 쓰인다.

이 장비들은 대부분이 특정물질에 대하여 특이한 것이 아니기 때문에 사용상 주의를 요한다. 또 정확도가 좋지 않기 때문에 가끔 보정이 필요하다. 이 장비는 그 검출방법별로 다음과 같이 두가지로 구분할 수 있다.

① 물리적 방법

Electrical methods

conductivity ; 수용액에서 전해질을 생성하는 가스

potentiometry ; 수용액주에서 전위차를 일으키는 가스(pH meter)

coulometry ; SO₂, ozone, NO_x

ionization ; 전자장에서 ion화 되는 가스

selective sampling : membrane filter를 이용하여 가스를 선택적으로 측정

Radioactive(tracers)techniques

포집된 가스가 포집액에 있는 물질과 반

응하여 방사성 ⁸⁵Kr를 발생하게 하여 이를 Geiger counter로 측정하여 환산한다(SO₂).

Thermal methods

conductivity ;

combustion ;

Spectroscopic and photometric techniques

infrared photometry ;

ultraviolet photometry ;

other photometric techniques ;

Chemical-electromagnetic method

Chemiluminescence; ozone, NO, NO_x colorimetry ;

Magnetic methods

paramagnetic methods ; O₂

massspectroscopy ;

Gas chromatography ;

② 화학적 비색방법

이 방법은 가스 포집방법에 따라 3가지로 구분된다.

detector kit ; 액체에 포집하여 발색시키는 것

passive badges ; 화학적으로 처리된 특수 종이에 포집하는 방법

detector tube ; 고체 입자를 이용하여 포집하는 방법

1. 화학적 비색방법

액체에 포집하는 방법은 일반적으로 실험실에서 행하는 방법을 현장에서 사용할 수 있도록 간이화하여 특수 포장된 것이다. 4에틸렌, NO₂, TDI 가스용이 시판되고 있다. 화학적으로 처리된 종이를 사용하는 대표적인 예는 비소(As)측정이며 주로 전쟁용 독가스에 이용된다. 수은측정용 기타 무기가스류의 측정에 이용된다. 비색법중에서 정확도가 좋은 것은 액체를 이용하는 방법이지만 가장 흔히 쓰이는 것은 가스 검지관이다.

1.1 가스검지관법

1) 서론

검지관법이 처음 사용된 것은 1920년경이다. 초기의 검지관은 간이성을 주요점으로 한 것이어서 정확성은 문제로 삼지 않았었다. 처음에는 유리관의 내경을 동일하게 제작할 수 없었기 때문에 내경에 따른 보정표를 이용하였다.

검지관의 사용은 구성이나 사용법이 간단하여 충분한 지식이 없어도 사용할 수 있다고 오해되어 왔다. 그러나 실은 그 원리나 특성을 모르면 민을만한 결과를 얻을 수 없다는 것이 알려진 후 그의 사용이 문제시 되어 왔다. 따라서 작업환경의 평가가 잘못되는 위험이 따르게 되었다.

2) 검지관의 반응원리

검지관의 반응원리는 흡광광도분석법의 원리와 거의 흡사하다. 쉽게 얘기해서 흡광광도법에서 쓰이는 포집액과 발색시약을 함께 넣어 사용한다고 생각하면 된다. 다만 흡광광도법에서는 표본 채취를 포집액에 용해시키는데에 반해 검지관법에서는 sillicagel이나 alumina 등의 고체에 흡착시키는 것이 다르다.

검지관에 들어있는 검지제는 흡착제의 입자에 적당량의 발색시약을 첨가한 것인데 흡착제는 측정대상성분에 적합한 흡착용량과 흡착속도를 갖은 것을 택한다. 그리고 발색시약은 가능한 한 측정대상성분만 선택적으로 반응하고 발색된 색이 구별하기 쉽고 흡착제에 흡착된후 오랜 기

간 동안 화학적으로 안정하여 변화하지 않으며 흡착제의 흡착능을 떨어뜨리지 않는 것이어야 한다.

측정대상성분과 검지제의 변색반응은 다음과 같은 2단계로 진행되는 것이 보통이다.

① 시료공기중의 성분이 흡착제의 표면에 접촉하여 물리적으로 흡착된다.

② 흡착제에 흡착된 성분이 발색시약과 화학적으로 반응하여 착색된다(시약의 색을 탈색하는 반응도 있다). 때로는 대상성분을 일차적으로 산화제등에 의하여 분해하고 분해생성된 물질이 발색시약과 반응을 일으키게도 한다.

검지관에 의한 정량분석은 주로 비색법과 측정법(測長法)에 의한다. 과거에는 비색법이 쓰여 왔는데 이 경우 비색표와 눈으로 대조하게 되어 있어서 개인적인 차 그리고 조명조건에 따라 오차가 있었다. 현재 작업환경측정용은 대부분이 측정법이 채택되어 있다. 변색층의 길이는 흡착제와 성분과의 흡착평형과 반응시약과의 반응속도에 따라 결정되므로 이들의 영향을 이해하고 이용하는 것이 좋다. 그러나 일반적으로 발색시약이 명시되지 않기 때문에 각 제품의 설명서에 따라 측정하게 된다. 검지관에 쓰이는 화학반응을 소개하면 다음과 같다.

① chromate나 dichromate를 chromous ion으로 환원

② iodine peroxide와 황산에 반응시켜 iodine으로 환원

③ ammonium molybdate와 palladium sulfate와 반응시켜 molybdenum blue로 환원

④ potassium palladosulfite와의 반응

⑤ pH indicator의 변색

⑥ o-tolidine과의 반응

⑦ tetraphenylbenzidine과의 반응

3) 측정결과에 영향을 주는 제 인자

측정결과에 영향을 주는 인자들은 다음과 같다.

① 공존물질

② 흡착용량

③ 흡착속도

- ④ 발색시약의 첨가량
- ⑤ 반응속도
- ⑥ 검지제의 입도(粒度)
- ⑦ 유리관의 굵기
- ⑧ 시료채취속도
- ⑨ 시료 채취량

이 중에서 ②-⑦은 검지관의 제조와 관련된 문제이다.

4) 공존물질의 영향

공존물질이 있을 때의 측정에 영향을 주는 인자로서 흡착제와의 흡착평형에 영향을 주는 경우와 발색시약과의 반응을 하여 발색에 영향을 주는 경우를 들 수 있다.

① 공존성분의 흡착

공존물질이 있을 때 이들의 흡착이 일어나면 흡착제의 흡착용량이 감소되기 때문에 대상성분의 흡착층이 길어진다. 따라서 공존성분이 발색시약과 반응하지 않는 경우라도 실제보다 높은 결과를 보인다. 혼합용제의 경우는 대개의 경우 이러한 방해를 받는다.

② 공존성분과 발색시약과의 화학반응

대부분의 경우 동종의 화학물질은 같은 발색시약과 반응한다. 따라서 특정성분을 분리측정할 수 없다. 또 같은 반응을 하더라도 반응의 예민도가 달라서 측정치가 공존성분의 농도의 합계를 나타내지도 않는다. 이와는 반대로 공존성분이 반응을 일으켜 대상성분의 발색을 방해하는 경우도 있다.

5) 검지관의 유효기간

모든 검지관은 기간이 오래되면 정확도가 떨어지게 된다. 이것은 흡착제의 흡착능력의 변화와 발색시약의 변질때문에 일어나는 것이다. 따라서 원래의 검량선이 맞지 않게 되거나 변색이 불명료하게 된다. 이 검지관은 보존하기에 따라 그 수명이 달라지는데 너무 높은 고온환경에 보관하면 발색시약이 변질될 수 있고 너무 낮은 환경에 보관하면 흡착제의 흡착능이 저하된다. 각 제품의 보관요령을 따르는 수 밖에 없다.

6) 펌프와 시료채취량

현재 검지관에 쓰이는 펌프는 주로 진공펌프가 쓰인다. 각 제조회사별로 각 회사제품의 검지관의 특성에 맞추어 제조 판매하고 있는데 흡인속도등이 다르기 때문에 다른 회사의 펌프를 사용하면 결과가 달라진다.

중요한 것은 펌프가 새지 않는 것인데 사용전에 흡인속도와 기밀성에 대한 점검을 하여야 한다. 또 농도에 따라서 펌프의 흡인회수를 늘리거나 줄여서 사용하게 되어있는데 검지제의 특성에 따라서는 규정채취량의 범위를 벗어나면 시료채취량에 비례해서 발색부분의 길이가 결정되는 것이 아니므로 설명서를 잘 읽어야 한다. 너무 많은 공기를 통과시키면 습도의 영향이 커져 결과가 달라진다. 제품의 기준이외의 시료채취는 정확한 결과를 얻기 어렵다.

7) 온도의 영향

검지제의 흡착평형과 발색속도는 모두 온도의 영향을 받는다. 흡착제는 일반적으로 온도가 높아지면 흡착능이 떨어진다. 반대로 발색반응은 활발해진다. 또 온도에 따르는 공기의 체적변화도 측정결과에 영향을 미친다. 검지관은 일반적으로 20°C에서 작성된 검량선이다. 검지관에는 온도보정표가 따라오는데 한가지 주의할 점은 보정을 할 때의 온도는 측정장소의 온도가 아니라 검지관의 온도라는 것이다. 따라서 측정하기에 앞서 그 작업장의 온도와 검지관의 온도가 같아질때까지 방치하였다가 사용한다. 특히 냉장고에서 막 꺼낸 것은 주의를 요한다.

8) 기압과 습도의 영향

잠수함내나 고지 또는 항공기내에서의 측정은 압력 보정이 필요하다. 검지관의 검량선은 압력에 비례한다. 염화수소외의 검지관은 습도보정은 별로 필요치 않다. 그러나 고습도 환경에서는 제습장치를 사용하는 것이 좋다.

9) 결론

가스검지관은 가스나 증기의 환경중 농도를 쉽고 빨리 그리고 비용을 적게 들이고 측정할

수 있는 것이다. 그리고 전문적인 지식이 없어도 이용할 수 있다. 그러나 정확도에 있어서 $\pm 25\%$ (TLV의 1~5배 농도), TLV 0.5배에서는 $\pm 35\%$ 인 것이 미국 NIOSH에서 사용허가가 나 있다. 그리고 재현성은 $\pm 10\%$ 이내이다. 따라서 정확한 결과를 얻기 힘든 측정장비이다. 그리고

여러가지 공존물질의 영향이 해결되지 않은 상태이라는 것을 명심하고 사용하여야 한다. 다음 표는 미국의 ACGIH와 AIHA의 합동으로 제안한 가스검지관에 관한 규정에 입각하여 NIOSH의 protocol에 따라 검사를 실시하여 허용된 검지관이다.

TABLE T-3. Certifications of Detector Tubes by Safety Equipment Institute as of May 1988*

Substance	Matheson/ Kitagawa	Mine Safety Appliance Co.	National Draeger, Inc.	Sensidyne/ Gastec
Ammonia	8014-105Sc	460103	5/a CH20501	3La
Benzene	8014-118Sc	460754	2/a 8101231 5/b 6728071	121
Carbon dioxide	8014-126Sa	85976	0.1%/a CH23501	2L
Carbon monoxide		465519 91229	5/c CH25601 10/b CH20601	1La
Chlorine	8014-109SB	460225	0.3/b 6728411	8La
Hydrogen cyanide	8014-112Sb	93262	2/a (CH25701)	12L
Hydrogen sulfide		460058	2/a 6728821 1/c 6719001	4LL
Nitrogen dioxide	8014-117Sb	83099	0.5/a CH30001 0.5/c CH30001	9L
Sulfur dioxide		92623	0.5/a 6728491	5Lb
Trichloroethylene	8014-134S	460328	2/a 6728541	132M
Pump model*	8014-400A	Samplair Pump 464080	Bellows Pump Model 31 6726065	Model 800 Pump 7010657-1

*Tubes are certified only used with specified pump model of same manufacturer.

* * * * *