

Study on the storage stability of allyl chloride and carbon disulfide in tedlar bags

Jinseon Lee, Kijoon Kim[★], Junheon Yoon and Seokyeon Cho¹

Center for Chemical Safety Management, National Institute of Environmental Research,
Environmental Research Complex, Incheon 404-708, Korea

Department of Environmental Engineering, Inha University, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

(Received September 2, 2013; Revised October 28, 2013; Accepted October 28, 2013)

테들라 백에서의 알릴클로라이드와 이황화탄소 보존성 연구

이진선 · 김기준[★] · 윤준현 · 조석연¹

국립환경과학원 화학물질안전관리센터, ¹인하대학교 환경공학과

(2013. 9. 2. 접수, 2013. 10. 28. 수정, 2013. 10. 28. 승인)

Abstract: The sixty nine chemicals that are closely linked to chemical accident are designated as the substances requiring preparation for accidents and managed for public health under the Toxic Chemicals Control Act. In this study, storage stability of allyl chloride (AC) and carbon disulfide (CD), which are highly inflammable and volatile in tedlar bags, was studied for gaseous chemicals sampling. Storage stability was studied considering storage temperature (2 °C, 25 °C), chemical concentration (low conc. ppm, high conc. ppm) and storage time (0, 48, 96, and 144 hr). Also, the stability of bags containing one type of chemical substance and the bags containing a mixture of chemicals was compared against each other. As a result, two chemicals showed decreasing storage stability based on storage time. Also two chemicals presented statistical significance of concentration and mixing type.

요약: 본 연구는 유해화학물질관리법에 지정되어 있는 사고대비물질 중 휘발성과 화재위험성 등급이 높은 알릴클로라이드(allyl chloride, AC)와 이황화탄소(carbon disulfide, CD)에 대하여 테들라 백에서의 보존 특성을 연구하였다. 테들라 백에서의 시료 보존성을 연구하기 위하여 시료 보존성에 영향을 줄 수 있는 시료보관 온도(2 °C, 25 °C), 물질 농도(저농도, 고농도), 보관 시간(0 시간, 48 시간, 96 시간, 144 시간), 단일물질과 혼합물질 등의 영향인자를 비교하여 연구하였다. 테들라 백 내에서의 시료 보존율은 시간 경과에 따라 감소하였고 각 영향인자에 대한 T-검정결과 농도와 혼합형태에 따라 유의한 차이를 보였다. 본 연구결과는 테들라 백을 사용하여 시료 채취 시 대상물질에 대한 정량적 분석정보를 제공하는 데 도움이 될 것으로 판단된다.

Key words: tedlar bag, storage stability, substances requiring preparation for accidents, allyl chloride, carbon disulfide

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7239 Fax : +82-(0)32-568-2040

E-mail : kkj7793@korea.kr

1. 서 론

국내 화학물질 유통량이 매년 증가하는 만큼, 크고 작은 화학물질 사고가 다수 발생하고 있다. 환경부는 급성독성·폭발성 등이 강하여 사고발생 가능성이 높거나 사고가 발생한 경우에 그 피해 규모가 클 것으로 우려되는 화학물질 69종을 사고대비물질로 지정하여 관리하고 있다.¹ 사고대비물질은 급속히 확산된다면 소량으로도 인체에 치명적인 영향을 미치고 대규모 피해를 발생시킬 가능성이 큰 물질들로² 화재·폭발위험 31종, 독성 위험 21종, 노출 가능 위험 2종, 불법전용 위험 15종의 4가지 유형으로 분류되어 있다.³

화학사고 또는 테러 발생 시 신속한 대응을 하기 위해서는 물질에 대한 정성적인 정보가 우선적으로 필요하다. 현장에서 신속하고 정확한 측정을 하기 위해서 GC/MS (gas chromatography mass spectrometry) FT-IR (fourier transform infrared spectrometer) 분광계, XRD (X-ray diffractometer) 등의 휴대용 장비가 활용된다.⁴ 현장에서 신속한 탐지분석 이후에도 현장에서의 사고대비물질에 대한 환경농도 평가 및 잔류농도 평가를 하기 위해서는 정밀한 실험실 분석 방법이 필요하다. 국내·외적으로 벤젠, 톨루엔, 포름알데하이드 등과 같은 기존부터 연구가 많이 되던 물질에 대한 분석방법은 다양하게 제시되고 있는 반면, 다른 사고대비물질에 대한 분석자료는 제한적이다. 따라서, 화학사고 발생 시 신속하게 대응하기 위해서는 사고대비물질에 맞는 시료채취 방법 및 분석방법 개발이 필요하다.⁵

사고대비물질 중 일부 물질들은 용기 포집 및 보관 시 표면에 흡착되어 손실될 수 있으므로 오차 발생의 요인으로 작용할 수 있다. 따라서 시료의 채취를 위한 용기의 선정 또는 분석시점까지 시료의 보존시간 등과 같은 인자는 현장시료의 분석 오차를 줄이기 위한 중요한 고려사항에 해당한다.^{6,7} 시료채취 백은 환경연구에서 다양하게 적용되어져 왔고 tedlar, polyester, aluminized polyethylene, teflon 등의 다양한 소재를 이용해 제조된다. 백 포집법 적용 시 범용적으로 사용되는 것은 polyvinyl fluoride 재질로 만들어진 테들라 백으로 다른 형태의 용기채취 방식에 비해 사용 및 관리가 쉬우며 다양한 화학종들에 대해 반응이 낮은 특징을 지닌 것으로 알려져 있기 때문에 VOC 성분 및 환경시료를 채취하는데 널리 이용되고 있다. 그러나, 이러한 테들라 백 채취방법도 일부 제약점이 지적된

바 있으며,^{8,9} 화학물질 및 여러 인자에 의하여 보존성의 차이가 발생하는 것으로 보고되고 있다.¹⁰ 테들라 백의 재질인 vinyl fluoride polymer는 중합하려는 특성이 크기 때문에 매우 불규칙한 구조로 되어있다. 비정질과 결정질로 구성되어 있으며 표면은 증기상 화합물의 흡착제로서 작용한다. McGarvey 등은 테들라 백의 흡착범위와 속도는 흡착물질의 물리화학적 특성에 의존하며 수소결합, 극성, 반데르발스 상호작용에 의한 정전기력에 의해 큰 영향을 받는 것으로 보고하였고 화학물질 그룹별로 흡착손실 영향을 분류하였다. 알코올류와 알데하이드류는 높은 흡착손실, 방향족 탄화수소는 중간에서 높은 흡착손실, 할로겐화 탄화수소와 에폭사이드류는 낮은 흡착손실로 보고하였다.¹¹

본 연구에서는 테들라 백을 이용하여 사고대비물질 중 휘발성과 화재위험성 등급이 높은 알릴클로라이드 (allyl chloride, AC)와 이황화탄소(carbon disulfide, CD)에 대한 보관시간, 온도, 농도, 혼합형태에 따른 시료 보존성을 비교 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 물질 선정 및 물리화학적 특성

화학 사고대비물질 69종 중 휘발성이 높고 미국 방재협회(National Fire Protection Association, NFPA)의 위험물확인기준의 화재 위험성 등급이 높은 인화성 물질인 AC와 CD를 대상 물질로 선정하였다. AC는 불쾌한 냄새가 나는 무색 액체로 휘발성, 인화성, 독성이 있고, 용해성이 적다. 인체영향은 코와 목의 작열감이나 기침, 호흡곤란, 폐 손상을 유발할 수 있고 물기가 있는 피부 접촉 시 화상을 입을 수 있다. CD는 무색의 휘발성 액체로, 밀도가 높고 휘발성과 가연성이 높은 독성이 매우 높은 물질이다. 주로 중추 신경계에 영향을 주는 것으로 알려져 있으며 주 노출 경로는 흡입에 의한 노출이다. 대상물질의 기본적인 물리·화학적 특성은 Table 1에 제시하였다.¹²

Table 1. Physical and chemical properties of target compounds

Chemicals	AC	CD
Molecular formula	C ₃ H ₅ Cl	CS ₂
Molecular weight	76.53	76.14
Boiling point (°C)	45	46.5
Vapor pressure (mmHg, 25 °C)	368	359
NFPA code	3, 3, 1	3, 4, 0

Table 2. Analytical standard materials

Chemicals	Purity	Manufacturer
AC	99%	SIGMA-ALDRICH
CD	99%	SIGMA-ALDRICH

Table 3. Storage conditions of tedlar bags

Chemicals	Conc.	Storage time	Storage temp.	Type
AC	Low	0 hr	2	single
		48 hr		
CD	High	96 hr	25	mixture
		144 hr		

2.2. 표준가스 조제 및 시료 보관조건

AC와 CD의 분석용 표준가스를 조제하기 위하여 테들라 백(SKI Inc., USA)에 초고순도(99.999%) 질소 가스를 일정부피 주입하고 Table 2에 제시된 표준용액을 마이크로시린지를 사용하여 주입하였다. 농도단계별 표준가스는 초기 농도의 고농도 표준가스를 초고순도 질소와 혼합하는 방식으로 희석하여 조제하였다. 이와 같이 조제된 표준가스는 4점 검량을 하는 방식으로 보관조건 차이에 따른 백 보존성 평가에 활용하였다. 또한, 백 보존성 실험을 위하여 Table 3과 같이 냉장(2 °C)과 상온(25 °C) 조건에서의 보관온도를 설정하였고, 보관기간은 시료 제조시(0 시간)와 이후 48 시간, 96 시간, 144 시간으로 설정하였다. 분석시료를 혼합형태에 따라 각각 두 단계 농도로 조제하기 위해 시료혼합은 각 표준용액을 표준가스로 조제한 후에 조제된 표준가스와 초고순도 질소를 혼합하는 방식으로 조제하였다.

2.3. 분석조건

분석을 위해 GC/MSD (6890N/5973N, Agilent)를 사

Table 4. Analytical parameters of GC/MS

Parameters	Conditions
Column	DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 mm)
Carrier gas	He (1.2 mL/min)
Injection mode	Split ratio (10:1), 100 µL injection
Inlet temp.	230 °C
Detector temp.	230 °C
Oven temp.	40 °C (6 min) → 10 °C/min → 160 °C

용하였고, 컬럼은 DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 mm)를 사용하였다. 정량 이온으로 AC는 41 m/z, CD는 76 m/z로 설정하였으며 상세한 분석조건은 Table 4에 제시하였다.

2.4. 검량선 작성 및 검출한계

본 실험에 앞서, 4점 검량방식으로 검량선을 작성한 결과 결정계수(r^2)가 AC는 0.9985, CD는 0.9983으로 나타났다. 모든 시료는 3회 반복분석을 수행하였고, 반복분석에 대한 분석정밀도(상대표준편차)는 AC는 1.54% 이하, CD는 1.63% 이하로 나타났다. GC 주입량인 100 µL 부피를 기준으로 검출한계(Method Detection Limit, MDL) 작성결과 AC는 0.11 ppm, CD는 0.16 ppm으로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 1차 반응 속도상수의 적용성

본 연구에서는 보관조건에 따른 테들라 백 내에서의 손실율을 표현하기 위해 1차 반응속도식을 이용하였다.^{11,13} AC와 CD에 대한 테들라 백에서의 보관시간에 따른 함수를 식 (1)과 같이 표현하여 속도 상수(k)와 결정계수를 Table 5와 6에 각각 나타내었다.

Table 5. Correlation of determination and parameters for first-order decay model of AC

Temp. (°C)	Type	r^2	C_0 , ppm	C_t , ppm			k/hr
				t=48	t=96	t=144	
2	Single	0.967	10.0 ± 0.31	9.8 ± 0.03	9.2 ± 0.02	8.7 ± 0.03	0.001
		0.792	45.8 ± 0.63	43.9 ± 0.27	43.7 ± 0.55	39.5 ± 0.37	0.0009
	Mixture	0.550	10.6 ± 0.21	8.6 ± 0.02	8.7 ± 0.10	8.5 ± 0.06	0.0012
		0.864	49.5 ± 1.74	46.2 ± 0.17	46.4 ± 0.36	41.8 ± 0.22	0.001
25	Single	0.977	10.0 ± 0.31	9.8 ± 0.06	9.3 ± 0.10	8.9 ± 0.14	0.0009
		0.795	45.8 ± 0.63	42.7 ± 0.38	42.6 ± 0.26	39.7 ± 0.54	0.0009
	Mixture	0.853	10.6 ± 0.21	9.2 ± 0.16	9.2 ± 0.02	8.6 ± 0.12	0.0013
		0.909	49.5 ± 1.74	47.0 ± 0.45	46.2 ± 0.46	41.7 ± 0.31	0.0011

Table 6. Correlation of determination and parameters for first-order decay model of CD

Temp. (°C)	Type	r ²	C ₀ , ppm	C _t , ppm			k/hr
				t=48	t=96	t=144	
2	Single	0.956	10.2 ± 0.24	9.8 ± 0.03	8.7 ± 0.07	7.6 ± 0.08	0.0023
		0.676	47.1 ± 1.06	46.9 ± 1.70	43.9 ± 0.19	37.2 ± 0.26	0.0013
	Mixture	0.888	12.5 ± 0.28	10.3 ± 0.04	9.9 ± 0.09	10.0 ± 0.12	0.0016
		0.963	55.2 ± 1.81	52.4 ± 0.20	49.4 ± 0.38	44.1 ± 0.14	0.0015
25	Single	0.872	10.2 ± 0.24	9.6 ± 0.16	9.0 ± 0.15	7.4 ± 0.29	0.0021
		0.913	47.1 ± 1.06	46.4 ± 0.76	43.4 ± 0.50	38.7 ± 0.28	0.0017
	Mixture	0.812	12.5 ± 0.28	10.6 ± 0.11	10.2 ± 0.01	9.6 ± 0.10	0.0014
		0.969	55.2 ± 1.81	52.1 ± 0.34	48.8 ± 0.46	43.4 ± 0.38	0.0017

$$C_t/C_0 = e^{-kt} \quad (1)$$

C_t는 보관시간(48 시간, 96 시간, 144 시간)에 따른 AC와 CD의 농도의 3 회 평균값을 이용하였고, C₀는 AC와 CD의 초기농도의 3 회 평균값을 이용하였다. Table 5와 6을 보면, 저농도의 혼합물질 백을 냉장보관 했을 경우의 AC와 고농도의 단일물질 백을 냉장

보관 했을 경우의 CD의 결정계수가 0.7 미만으로 이와 같은 조건에서는 분석오차를 줄이기 위해 속도상수 k 값을 적용하는데 제한적이라고 판단된다. 이외의 조건에서는 AC의 결정계수는 평균 0.880 (0.792~0.977)이었고, CD의 결정계수는 평균 0.910 (0.812~0.969)으로 나타나 1 차반응속도식의 적용이 가능할 것이라 판단된다. 속도상수 값은 AC의 경우 평균 0.0010 (0.0009~0.0013)

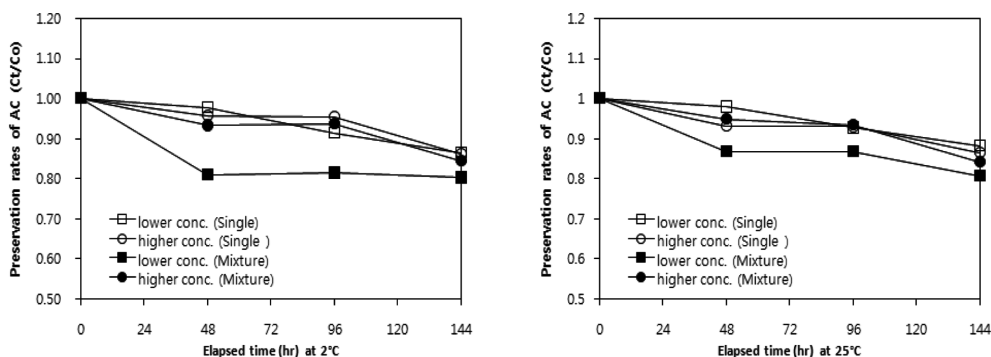


Fig. 1. Preservation rate for AC at 2 °C (left) and 25 °C (right).

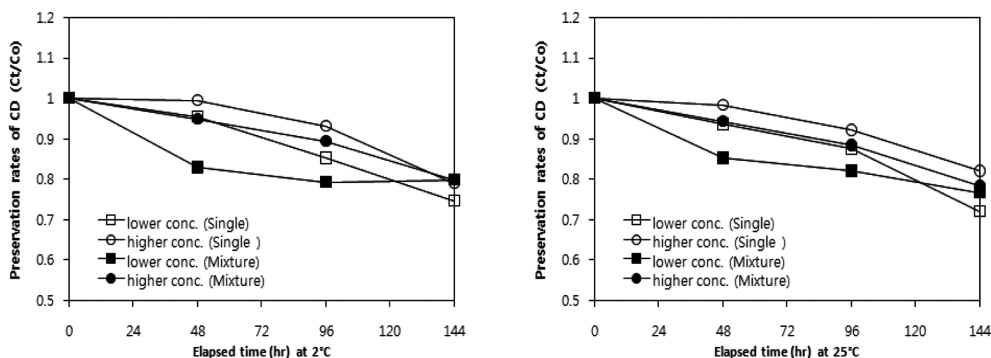


Fig. 2. Preservation rate for CD at 2 °C (left) and 25 °C (right).

이었고, CD의 경우 평균 0.0018 (0.0014~0.0023)로 CD의 경우가 보관조건에 따른 변화가 큰 것으로 나타났다. 1차 반응 속도식에 따른 AC와 CD의 보존율은 Fig. 1과 2에 나타내었다.

3.2. 백 보관시간과 시료 보존의 관계

상온(25 °C) 조건에서 단일시료 보관 시 시간 경과에 따른 테들라 백에서의 보존율을 확인한 결과(Table 7, 8), AC의 초기농도 10.0 ppm은 48 시간에는 98%, 96 시간에는 93%, 144 시간에는 88% 보존되는 것이 확인되었다. 초기농도 45.8 ppm에 대해서는 48 시간에는 93% 보존되었고 96 시간에도 동일한 보존율을 확인할 수 있었다. 144 시간에는 87%로 감소한 것을 확인할 수 있었다. CD의 초기농도 10.2 ppm은 48 시간에는 94%, 96 시간에는 88% 보존되었고 초기농도 47.1 ppm은 48 시간에는 98%, 96 시간에는 82% 보존율이 확인되었다. 따라서 테들라 백 이용 시 AC의 경우 96 시간까지 시료가 90% 이상 보존되었고 144 시간 경과시까지 보존율이 6%~11% 차이가 발생하였다. CD의 경우는 48 시간까지 시료가 90% 이상 보존되었

Table 7. Preservation rate of AC

Temp. (°C)	Time (hr)	Preservation rate (%)			
		Single		Mixture	
		Lower conc.	Higher conc.	Lower conc.	Higher conc.
2	48	98	96	81	93
	96	91	95	81	94
	144	86	86	80	84
25	48	98	93	87	95
	96	93	93	87	93
	144	88	87	81	84

Table 8. Preservation rate of CD

Temp. (°C)	Time (hr)	Preservation rate (%)			
		Single		Mixture	
		Lower conc.	Higher conc.	Lower conc.	Higher conc.
2	48	96	99	83	95
	96	85	93	79	89
	144	75	79	80	80
25	48	94	98	85	94
	96	88	92	82	88
	144	72	82	77	78

고 144 시간 경과시까지 보존율이 8%~22% 차이가 발생하였다. 이처럼, 보관시간이 경과함에 따라 보존율의 차이가 발생하는 것은 테들라 백의 재질인 polyvinyl fluoride의 강한 중합특성으로 인해 시료가 백 표면에 흡착된 것으로 판단되며 시료채취 후 분석까지의 경과시간이 신뢰성 있는 정량분석 결과를 도출하기 위한 중요한 인자라는 것이 확인되었다.

3.3. 백 보관온도와 시료 농도에 따른 시료 보존의 관계

두 단계 농도의 시료를 냉장(2 °C)과 상온(25 °C)조건에서 보관하여 시료 농도와 보관온도에 따른 시료의 보존성을 비교하였다. AC의 경우 Table 7과 같이 혼합물질일 경우 저농도와 고농도의 보존율이 각각 80~87%, 84~95%로 확인되었고, CD의 경우는 단일물질과 혼합물질에서 농도에 따른 보존율 차이가 나타났다. Table 9에는 영향인자에 따른 보존성의 차이를 확인하기 위해 유의수준 0.05에서 T-검정 결과를 제시하였다. 온도에 따른 차이를 T-검정으로 나타낸 결과, AC는 단일물질일 경우 유의확률(p-value) 값이 0.7714, 혼합물질일 경우 0.1297로 확인되었고 CD는 단일물질과 혼합물질에서 각각 0.8353, 0.8518로 보관온도에 따른 보존성의 차이는 없는 것으로 확인되었다. 반면, 농도에 따른 보존성 차이는 AC의 경우 단일물질은 0.5678, 혼합물질은 0.0041로 혼합물질일 경우 농도에 따라 차이가 나타나는 것으로 확인되었고 CD의 경우 단일물질은 0.0020, 혼합물질은 0.0204로 농도에 따른 보존성의 차이가 확인되었다. 이는 보관시간과 온도 등의 동일한 조건에서 테들라 백 표면에 흡착되는 시료의 양이 동일하다고 가정할 때, 테들라 백 용량의 일정한 부피에서 농도가 높을수록 입자 수가 많다는 것을 의미하므로 테들라 백에 시료 보관 시 고농도 시료의 보존성이 더 우수한 것으로 판단된다.

3.4. 시료 혼합형태와 시료 보존의 관계

Table 9에 제시된 혼합형태에 따른 시료 보존성의 T-검정 결과, 144 시간동안 AC의 경우 냉장조건에서 유의확률이 0.0459로 단일가스 형태와 혼합가스 형태의 차이를 보였고, CD는 혼합형태에 따른 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나, 화학적 반응을 고려하여 Table 7과 8에 나타난 백 제조직후로부터 48 시간 경과 후의 보존율을 보면 동일한 온도 및 농도 조건에서 단일가스 형태의 시료가 혼합가스 형태의 시료보다 보존율이 높다는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 저

Table 9. The p-values of T-test for temperature, concentration and mixture

Type	Concentration (p-value)		Temperature (p-value)		Temp. °C	Mixing type (p-value)	
	AC	CD	AC	CD		AC	CD
Single	0.7714	0.8353	0.5678	0.0020	2	0.0459	0.2287
Mixture	0.1297	0.8518	0.0041	0.0204	25	0.0911	0.1154

농도에서 단일가스와 혼합가스의 보존율 차이가 9~17%로 단일가스보다 혼합가스 시료의 농도손실이 크다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 화학물질 사고·테러 발생에 대비하여 인 화성 및 휘발성이 높은 사고대비물질인 AC와 CD를 대상으로 테들라 백에서의 시료 보존 특성을 연구하였다. 특히, 시료 보존 특성에 영향을 줄 수 있는 인자로 시료 보관 시간, 보관 온도, 물질 농도, 혼합형태를 비교하여 수행하였다. 보관시간에 따른 시료 보존율 확인 결과, AC는 보관 후 96 시간, CD는 48 시간까지 90% 이상의 보존율을 나타내었다. 또한, 보관 온도에 따른 차이는 나타나지 않았고 고농도에서 보존율이 더 크게 확인되었다. 본 연구 결과를 토대로 테들라 백을 사용하여 시료 채취 시 대상물질에 대한 정량적 분석정보를 제공하는데 도움이 될 것으로 판단된다. 샘플링 백에 대한 보존특성은 보관조건 뿐 아니라 대상물질과 백 재질에 따라서도 차이가 나타나므로 향후 대상물질을 확대하여 백 재질별로 비교연구가 추진되어야 한다.

참고문헌

1. Ministry of environment, Toxic Chemicals Control Act (2013).
2. National Institute of Environmental Research, A study on detection technique for chemical incident substances (2007).
3. National Institute of Environmental Research, A study on management and regulation of facility for chemical incident substances (2009).
4. H. R. Noh, J. S. Lee, J. M. Kim, K. J. Kim and K. S. Seok, *Kor. J. Environ. Anal.*, **15**(1), 27-34 (2012).
5. K. J. Kim, J. S. Lee, S. Y. Lee, S. R. Hwang, Y. H. Kim and G. S. Seok, *Kor. J. Anal. Sci.*, **26**(1), 80-85 (2013).
6. S.-H. Jo and K.-H. Kim, *Kor. J. Atmos. Environ.*, **28**(3), 306-315 (2012).
7. Michael Sulyok, Christina Haberhauer-Troyer and Erwin Rosenberg, *J. Chromatogr. A*, **946**, 301-305 (2002).
8. S. Y. Park and K.-H. Kim, *Kor. J. Environ. Anal.*, **11**(1), 12-21 (2008).
9. K.-H. Kim and I. G. Gyu, *Kor. J. Earth. Sci.*, **25**(4), 265-269 (2004).
10. J. S. Lee, K. J. Kim, J. H. Yoon, K. H. Choi and S. Y. Cho, *Kor. J. Environ. Anal.*, **16**(2), 71-76 (2013).
11. Linda J. McGarvey and Charles V. Shorten, *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.*, **61**, 375-380 (2000).
12. United States National Library of Medicine, Hazardous Substances Data Bank (2011).
13. C.-C. Hsieh, S.-H. Horng and P.-N. Liao, *J. Aerosol & Air. qual. Res.*, **3**(1), 17-28 (2003).