

Man-in-Simulant Test(MIST) 실험을 위한 다양한 흡착제의 화학증기 흡착용 샘플러 제작

정현숙^{*,1)} · 이규원¹⁾ · 최근섭¹⁾ · 박명규¹⁾ · 이해완¹⁾

¹⁾ 국방과학연구소 제5기술연구본부

Facile Fabrication of Chemical Vapor Samplers with Various Adsorbents for Man-in-Simulant Test(MIST)

Hyunsook Jung^{*,1)} · Kyoo Won Lee¹⁾ · Geun Seob Choi¹⁾ · Myungkyu Park¹⁾ · Haewan Lee¹⁾

¹⁾ The 5th Research and Development Institute, Agency for Defense Development, Korea

(Received 17 September 2013 / Revised 29 November 2013 / Accepted 20 December 2013)

ABSTRACT

We have developed a cost-effective and facile method to manufacture a pouch-type chemical vapor sampler. Originally, the sampler was developed by U. S. Army Natick Soldier Research, Development, and Engineering Center(NSRDEC) to determine the protective capability of individual protective ensembles or Man-in-Simulant Test (MIST). They used a selectively permeable high density polyethylene(HDPE) as front membrane and aluminum/Nylon barrier film as an impermeable back sheet in order to mimic the actual adsorption process that occurs when the skin is exposed to chemical weapons. However, it costs over twenty dollars per sampler and the minimum of quantity is 2500 per order. In addition, it is inconvenient to employ a variety of adsorbents into the sampler, which could prevent MIST researchers to do various tests for development of MIST methodologies. Here, we report the simple method to manufacture the sampler in a laboratory scale. All the materials we used are easily obtainable and inexpensive. In addition, all the procedures we perform are generally known. We used methyl salicylate(MeS) vapor to be adsorbed into the sampler and employed several different adsorbents to evaluate the performance of samplers. The results obtained by home-made samplers and commercially available one showed no significant differences. Also, MeS vapor was selectively adsorbed into the sampler depending on adsorbents. We conclude that home-made samplers are capable of collecting any kind of chemical vapor for a variety of purposes.

Key Words : Passive Adsorbent Dosimeter(수동형 흡착 도시미터), Man-in-Simulant Test(유사작용제 인체시험), Chemical Weapons(화학무기), Methyl Salicylate(메틸 살리실레이트)

* Corresponding author, E-mail: junghs@add.re.kr
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

1. 서론

국내의 화생방 개인보호장비(보호의, 방독면, 보호장갑 및 덧신)의 시험평가는 보호의 시편 및 구성품 개별에 대해서 국부적 성능만 평가되고 있고 전체적인 보호성능에 대한 평가방법은 없다. 보호의 및 각각의 보호장비는 개별적으로 이음새, 지퍼 등의 불연속 부분이 있고 또한 구성품 간의 맞는 부분에서도 개구부등이 발생하기 때문에 개인 병사들이 모든 보호장비를 착용한 후에도 동작하는 과정에서 풀무효과로 인해 외부로부터 화생방 가스가 유출되었을 때 신체 내부로 유입될 수 있는 문제점이 있다.

이러한 문제를 해결하고자 1990년대 중반 U. S. Army Chemical and Biological Defense Command (CBDCOM)에서 개인 보호의와 보호장비의 통합 방어 효과를 총체적으로 평가하는 기술을 개발하였다^[1]. Man-In-Simulant Test(MIST)라고 불리는 이 개인 통합 방어 평가기술은 개인 보호장비를 모두 착용한 사람이거나 마네킹이 유사화학 작용제인 methyl salicylate(MeS)로 오염된 챔버 환경에 직접 투입된 후 야전에서 있을 법한 미션을 수행하는 동안 보호의 및 보호장비 내부로 침투되는 유사작용제의 양을 측정하여 통합보호 효과를 평가하는 방법이다.

MIST 실험에서 보호의 및 보호장비 내부로 침투되는 유사작용제의 양은 수동형 흡착 도시미터 또는 샘플러를 이용하여 정량적으로 측정한다^[2~4]. 인체 피부에 직접 붙이는 샘플러는 NSRDEC 처음으로 고안하였는데^[5] 보호의 및 보호장비를 침투하여 내부로 들어오는 MeS 증기가 고밀도 폴리에틸렌(HDPE : High Density Polyethylene) 멤브레인을 통과해서 샘플러 내부로 흡수/확산되어 샘플러안의 흡착제에 흡착되는 현상을 이용한다. 이 때 사용된 고밀도 폴리에틸렌의 두께는 0.025 mm인데 이것은 인체 피부가 화학작용제에 노출 되었을 때 침투되는 속도를 가장 잘 모사하는 두께로 선정되었다^[3].

샘플러는 직사각형 포켓 모양으로(Fig. 1), 선택적 투과성 막, 흡착제, 그리고 비투과성 알루미늄 파우치로 구성되어 있다. 샘플러 뒷면은 인체에 무해한 의료용 양면 점착제가 부착되어 있다. 현재 샘플러는 M&C specialties 회사에서 제작 판매되고 있는데 최소 개당 미화 20 달러(원화 20,000 원 이상) 정도의 고가로 판매되고 있다.

본 연구에서는 화학 증기용 샘플러를 국내에서 구입 가능한 저비용의 재료를 이용하여 실험실에서 간단한 공정으로 누구나 제작하여 쉽게 분석할 수 있는

방법을 소개하고자 한다. 특히, 자체 제작된 샘플러의 경우 흡착제의 종류를 다양하게 하여 분석물질 종류에 맞게 샘플러를 테일러링 할 수 있는 장점이 있다. 이러한 샘플러는 MIST 연구 뿐만 아니라 다른 화학 증기분석 실험에도 널리 유용하게 사용될 수 있을 것으로 여겨진다.

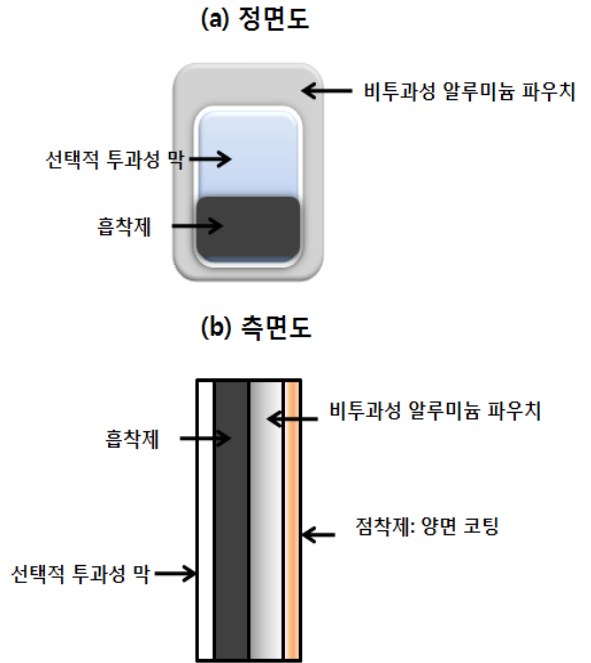


Fig. 1. Schematics of passive sampling devices : (a) front view and (b) side view

2. 샘플러 제작

2.1 재료선정

우선, MeS 증기를 선택적으로 통과시킬 수 있는 멤브레인으로 고밀도 폴리에틸렌(두께 0.02 mm, 폭 20 cm 길이 914 m, 4만원/1롤)을 사용하였고 파우치 재료는 알루미늄 호일(나일론/호일)을 사용하였다. 파우치 뒷면의 점착제는 3M 의료용 양면코팅의 점착테이프를 사용하였다(Table 1 참조).

샘플러 안에 넣는 흡착제는 Tenax TA[®], Carbopack B, Porapak N, Chromosorb 106, 그리고 Spherocharb를 사용하였다. 모든 흡착제는 다공성 고분자 화학물질로 기본규격은 Table 2에 표시하였다.

Table 1. Comparison of materials : Commercially available sampler vs. home-made ADD sampler

구성품	해외상용 샘플러	ADD 샘플러
멤브레인	Finathene HDPE 1285 (0.025 mm) (FINA Oil and Chemical Company, TX, USA)	HDPE(0.02 mm) (브라보팩, 한국)
필름	6030 Nylon/Foil Barrier Bag (Syon, ITW Devcon, Danvers, MA, USA)	Nylon/Foil Barrier Bag (한도신소재 주식회사, 한국)
흡착제	Tenax TA (60/80 mesh)	Tenax TA (60/80 mesh)
양면 테이프	3M 의료용 양면테이프 (3M Medical Specialities, MN, USA)	3M 의료용 양면테이프 (3M Medical Specialities, MN, USA)

Table 2. Specifications for adsorbents

Adsorbents	Maker	Particle size (mesh)	Surface area (m ² /g)	Density (g/mL)
Tenax TA	Supelco	60~80	~35	~0.25
Carbopack B	Supelco	60~80	~100	~0.36
Porapak N	Supelco	50~80	~300	~0.41
Chromosorb 106	Supelco	60~80	~750	~0.28
Spherocarb	Phase Separations	60~80	~1150	~0.51

2.2 샘플러 제작

샘플러를 제작하는 방법은 다음과 같다. 첫째, 멤브레인 필름과 알루미늄 호일 재료를 같은 크기로 겹쳐 준비한다. 샘플러의 열 접착부 어느 한쪽이 개방 되어 있는 양각의 “U”형 열접착 금형부에 전기적 가열장치를 부착하여 가압할 수 있는 열접착 치구를 준비한다. 상기 재료를 겹쳐서 준비된 재료를 멤브레인 비닐면이 상부로 향하도록 가능한 주름이나 구김이 없이 열접착 치구의 금형 하부에 위치시킨다. 이때, 열접착 치구 금형 가열온도는 접착시킬 비닐 필름의 종류에

따라 적정온도로 조정된 후 필름 면에 금형을 가압하여 융착시킨다. 접착 시 바닥은 문구류의 커팅매트와 같은 고밀도 고무판재를 금형과 평행하도록 받쳐야 하며, 융착시킬 비닐 필름 상부 면에 순면의 얇은 천으로 가열된 금형표면이 비닐 필름과 직접 접촉하지 않도록 덮은 후 알맞은 시간과 압력으로 융착한다. 이렇게 하여 “U”형상으로 융착시킨 후 개방된 방향의 끝면을 접착부를 기준으로 크기에 맞게 절단한다.

절단된 입구를 날카로운 기구를 사용하여 비닐 필름과 알루미늄 호일 필름사이를 벌린 후 사용 할 흡착제 적정량(약 40~50 mg)을 계량하여 넣는다. 이때 입구 쪽에 흡착제가 묻지 않도록 하여야 한다. 흡착제를 깊숙하게 들어가도록 한 후 열접착금형 “U”형 측면에 직각방향을 이용하여 절단된 입구 쪽의 알맞은 위치를 상기와 같은 방법으로 융착하여 흡착제를 봉한다. 봉해진 패드형태의 샘플러 알루미늄 호일 뒷면에 양면접착제의 어느 한쪽 보호막을 제거하여 붙인 후 접착부 형상을 기준으로 규정된 크기와 형상으로 절단하여 샘플러를 제작한다. 샘플러의 크기는 가로 25 mm, 세로 35 mm의 직사각형으로 각 모서리는 둥글게 처리하였다. 이와 같은 방법으로 제작 하면 열접착 치구의 형태에 따라 한번에 1 개 또는 2 개 이상 복수의 샘플러를 제작할 수 있다.

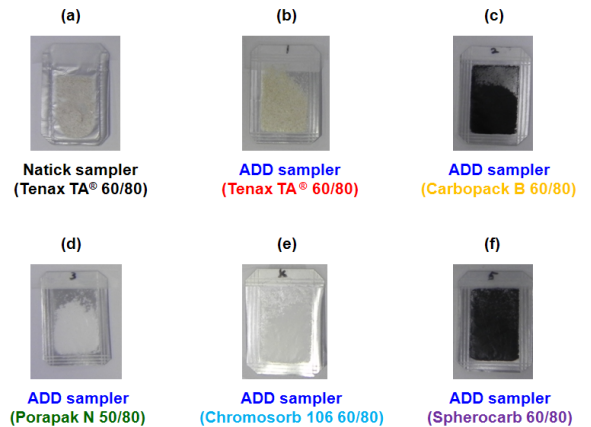


Fig. 2. Commercially available sampler (a) and home-made ADD samplers filled with a variety of adsorbents(b-f) : Tenax TA®, Carbopack B, Proapak N, Chromosorb 106, and Spherocarb)

샘플러 제작이 용이하므로 다양한 흡착제를 충전하여 실험목적에 맞게 사용할 수 있다. 실시예로 Fig. 2

에 상용 샘플러와 함께 다양한 흡착제를 넣은 ADD 샘플러를 나타내었다. 우선 (a)는 미국에서 수입해온 Natick 샘플러로 Tenax TA[®]의 흡착제가 들어가 있다. (b)-(f)는 자체 제작 ADD 샘플러로 순서대로 Tenax TA[®] 뿐만 아니라 Carbopack B, Porapak N, Chromosorb 106, 그리고 Spherocharb 등의 흡착제로 각각 채워서 제작되었다.

3. 샘플러 분석

3.1 Methyl salicylate(MeS)의 증기발생장치

MeS 증기는 직접 액체 주입 증기 시스템(Brooks)을 이용하여 생성하였다(Fig. 3). MeS 액체를 직접 주입하고 뜨거운 공기를 운반가스로 하여 액체상태의 MeS를 직접 증기화 시키는 방법인데 MeS와 같이 증기압이 낮은 화학물질에 적합하게 설계되어 있다. MeS의 유량과 운반기체의 양을 질량유량계(MFC)를 이용하여 적절히 조절하여 MeS 증기의 농도를 선택적으로 조절할 수 있는 장점이 있다. 본 실험에서 쓰인 MeS 증기의 농도는 약 100 mg/m³이고 30분 동안 일정농도가 유지되게 조절하여 다양한 흡착제로 제작된 샘플러에 흡착되도록 하였다.

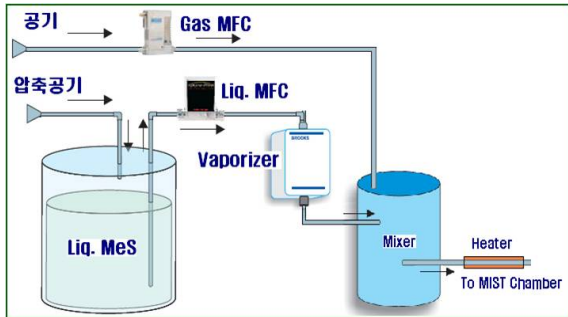


Fig. 3. Brooks direct liquid injection vaporizer systems to generate MeS vapor

3.2 샘플러내의 흡착제 추출방법

샘플러 안의 흡착제를 유리관(Supelco)으로 추출하는 과정은 다음과 같다(Fig. 4)⁶⁾. 우선, 샘플러의 윗면을 잡고 잘 흔들어서 모든 흡착제가 샘플러 아래로 있게 하여 진공펌프로 추출할 때 흡착제의 손실이 없도록 한다. 이때, 멤브레인 비닐 앞면을 만져서는 안 되고 모든 과정은 고무 장갑을 끼고 이루어져야 한다.

샘플러의 윗부분을 칼로 잘라내어 뾰족한 것으로 멤브레인 필름을 안으로 진공펌프에 연결되어 있는 유리관을 넣을 준비를 한다. 유리관 한 쪽은 사전에 유리솜과 테프론 튜브(4 mm)로 막아놓는다. 반대쪽 유리관을 샘플러 안쪽에 살짝 넣고 진공펌프를 천천히 가동하여 샘플러 안의 흡착제를 손실 없이 모두 옮기도록 한다. 샘플러로부터 흡착제의 추출이 완료되면 유리솜으로 유리관을 막고 양쪽에 캡을 씌우면 열탈착기(TD)와 GC/MS 분석기 결합된 분석기(TD-GC/MS)로의 분석준비가 완료된다(Fig. 4).

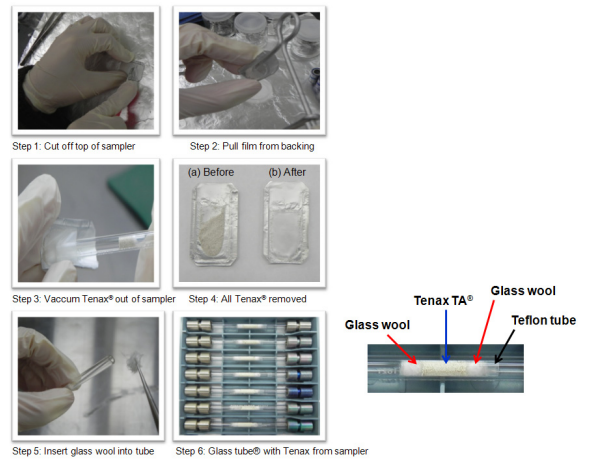


Fig. 4. Extraction methodology of adsorbents from the sampler(step 1-6)

3.3 TD-GC/MS를 이용한 MeS 증기분석

샘플러로부터 추출된 흡착제가 채워진 유리관은 TD (Makes UNITY/ULTRA)와 GC/MS(7890N GC/5975C MSD, Agilent Technologies)를 이용하여 분석하였다⁷⁾. 우선, 유리관을 TD의 UNITY 안에 넣고 250 °C에서 1분 동안 퍼징을 한 후 300 °C에서 3분 동안 흡착제에 흡착되어 있는 MeS를 탈착하여 GC 칼럼으로 보낸다. GC의 분석조건은 80 °C에서 20 °C/min의 승온 속도로 280 °C까지 승온 후 1분 유지하여 총 10분 동안 진행된다. GC의 분석은 1.2 mL/min 유량(HP-5MS칼럼)으로 10.3 psi의 일정압력 모드로 진행하였다. 시료는 250 °C에서 MS 검출기로 주입되어서 전자충격 모드(EI mode)에서 m/z 35-300 amu 범위에서 5.19 scans/sec의 조건으로 분석되었다. MeS의 머무름 시간(R_t)은 7.5 분이고, MeS의 분자이온(m/z = 152.0)과 특징적인 분해이온(m/z = 120.0)으로 확인되었다(Fig. 5).

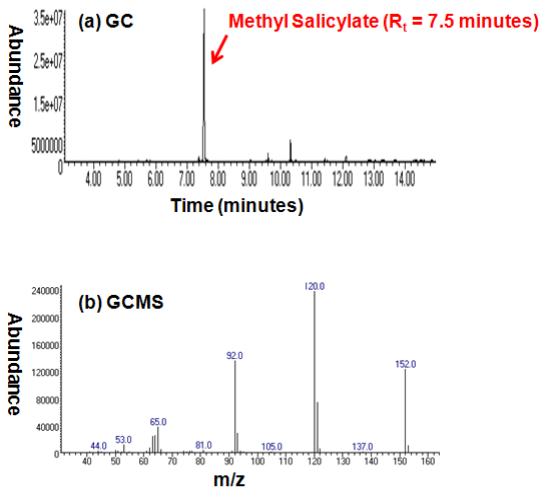


Fig. 5. Spectra of GC/MS of MeS vapor. (a) GC of MeS of retention times at 7.5 min (b) MS of the $R_t = 7.5$ min MeS peak and the major characteristic ions seen are $m/z = 120.0$ and $m/z = 150.0$

4. 샘플러의 평가결과

상기와 같은 평가방법을 이용하여 다양한 흡착제로 채워진 샘플러의 성능을 평가하였다(Fig. 6). 흡착제로는 Tenax TA[®], Carboxpack B, Porapak N, Chromosorb 106, 그리고 Spherocharb를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 흡착제는 모두 다공성 고분자 물질로 선택적으로 유기화학물질을 흡착할 수 있는 특성을 지니고 있다. Tenax TA[®]는 2,6-diphenyl-p-phenylene oxide로 구성된 고분자 물질로 화학작용제 및 MeS 같은 유사작용제에 탁월한 흡착성능을 나타낸다고 알려져 있다^[3]. 특히, Tenax TA[®]는 다른 흡착제에 비해 성능대비가 격이 저렴하여 널리 쓰이고 있다. Carboxpack B와 spherocharb 흡착제는 공기 중의 N₂O, SO₂, 그리고 H₂S 등의 농도를 모니터링 할 때 자주 쓰이는 흡착제이다. Chromosorb 106은 monofunctional 단량체와 bifunctional 단량체의 공중합으로 만들어져 주로 GC 칼럼의 내장되어 쓰인다. 단단한 구조를 지니고 있고 거의 모든 용매에 녹지 않는 특성을 갖고 있다.

상용 샘플러 및 ADD 샘플러의 성능평가 결과를 비교해 볼 때 우선, 같은 Tenax TA[®]를 사용한 경우 ADD 샘플러와 상용 샘플러의 흡착성능은 동일하였다

(Fig. 6의 (a)와 (b)). 동일 머무름 시간($R_t = 7.5$ 분)에 MeS의 피크가 정확히 나타났고 정량적으로도 동일한 양이 흡착되었다. 같은 조건에서 실험을 여러 번 반복해도 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 또한, 상용 샘플러의 경우 MeS 피크 이외에 흡착제 자체에 남아있는 기타 물질의 피크가 계속 나타났지만 ADD 샘플러의 경우 MeS 피크 이외의 다른 피크는 나타나지 않았다. 이것은 Tenax TA[®] 흡착제를 샘플러에 투입하기 전에 사전에 철저한 세정 작업^[6]으로 Tenax TA[®]에 남아있는 오염 물질을 없앴기 때문이다.

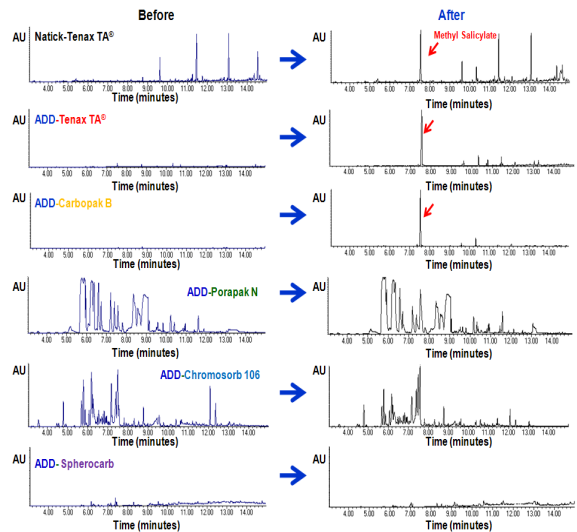


Fig. 6. Spectra of GC/MS of MeS vapor extracted from a variety of samplers(before and after) : (a) Natick sampler, (b)–(f) ADD samplers(Tenax TA[®], Carboxpack B, Porapak N, Chromosorb 106, and Spherocharb)

Carboxpack 흡착제를 사용하여 MeS 증기를 흡착한 경우 Tenax TA[®]를 흡착제를 사용 했을 때 보다 우수한 흡착성능을 보이는 것으로 여겨진다. 이것은 본 연구에서 처음으로 보여지는 결과로 향후, Tenax TA[®] 대체 흡착제로 쓰일 수 있는 가능성을 볼 수 있었다. Porapak N과 Chromosorb 106 흡착제는 190 °C 이상에서는 분해되는 특성을 가지고 있는데 본 실험에서 탈착 온도를 250 °C로 일괄 처리하여 MeS 증기의 흡착성능을 효과적으로 관찰 할 수 없었다. 추후 TD 분석기의 탈착 온도를 낮춰서 실험이 요구된다. 마지막으로, Spherocharb의 경우 저분자 탄소화합물만 흡착하는

것으로 알려져 있는데 본 연구에서도 다른 흡착제에 비해 MeS 증기의 흡착되는 양이 현저히 낮은 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 자체 제작한 ADD 샘플러가 흡착제 종류에 따라 선택적으로 MeS 증기를 흡수한다는 사실을 보여주기도 한다.

상용 샘플러를 사용하는 경우 Tenax TA[®] 이외의 흡착제를 사용할 수 가 없기 때문에 MeS 증기가 아닌 다른 목적으로 실험하는 것은 불가능 하다. 또한, 화학증기에 따라 흡착제를 단일 또는 혼합으로 사용해야 하는데 이러한 실험은 사실상 어렵다고 보여진다. 분석하고자 하는 화학 증기 종류에 따라 적절한 흡착제의 선택은 필수이기 때문에 저비용으로 손쉽게 다양한 흡착제를 사용하여 샘플러를 제작하는 것은 필요한 기술이다.

5. 결론 및 고찰

본 연구는 화학증기용 샘플러의 제작에 관한 것으로 국내에서 구입 가능한 저가의 재료로 실험실에서 간단한 공정으로 누구나 손쉽게 제작 및 평가 할 수 있는 방법을 제시하였다.

ADD 샘플러의 재료로는 고밀도 폴리에틸렌을 선택적 멤브레인으로 사용하였고 멤브레인 두께는 상용제품과 유사한 0.02 mm를 사용하였다. 상용제품과 비교하여 멤브레인은 약 0.005 mm 정도 얇은 두께이지만 성능은 동등 이상의 수준이었다. 특히, 멤브레인의 두께는 실험 목적에 맞게 변경이 가능하고 다양한 두께의 제품이 같은 가격으로 국내에서 쉽게 구할 수 있다. 파우치 재료는 일반 나일론/호일을 사용하였고 파우치 뒷면의 점착제로는 상용 양면 점착제 또는 인체 피부에 무해한 3M 의료용 양면 코팅 점착제를 사용하였다. 샘플러의 크기나 모양 등은 목적에 맞게 변경이 용이하다.

또한, 본 연구에서는 샘플러 안에 넣는 흡착제로 Tenax TA[®], Carbopack, Porapak N, Chromosorb 106, 그리고 Sphero carb 등을 파우치 안에 넣어서 제작하였는데 이것 이외의 다른 종류의 흡착제를 사용하여 실험할 수 있다. 샘플러의 성능평가는 직접 액체 주입 증기 시스템을 이용하여 MeS 증기를 생성 한 후 일반적으로 잘 알려진 TD-GC/MS 분석법을 이용해서 평가하였다.

본 연구 결과로 저가의 재료로 증기 샘플러의 제작

공정 단가를 낮추고 공정의 간소화를 이루고 언제 어디서나 사용 목적에 맞게 다양한 형태로 대량 생산이 가능하게 되었다. ADD 샘플러의 경우 흡착제의 종류에 따라 가격은 상이하지만 개당 원화 2000원 정도로 예상된다. 향후, 여러 종류의 흡착제를 혼합하여 한 개의 샘플러에 넣은 후 화학증기의 흡착 성능에 따라 다양한 물질을 한 번에 검출할 수 있는 기술 개발이 용이하게 되었다. 이러한 샘플러는 화학 뿐 만 아니라 생물독성 물질, 인체에 유해한 산업용 유해가스 분석에도 널리 사용될 수 있을 것으로 여겨진다.

References

- [1] E. J. S. Duncan and E. F. G. Dickson, "A New Whole-body Vapor Exposure Chamber for Protection Performance Research on Chemical Protective Ensembles," *AIHA Journal*, Vol. 64, pp. 212-221, 2003.
- [2] X-L. Cao and N. Hewitt, "Application of Passive Samplers to the Monitoring of Low Concentration Organic Vapours in Indoor and Ambient Air : A Review," *Environmental Technology*, Vol. 12, pp. 1055-1062, 1991.
- [3] US Patent 5726068, "Diffusive Sampler System for Determining Chemical Vapor Levels".
- [4] V. E. Rose and J. L. Perkins, "Passive Dosimetry-state of the Art Review," *American Industrial Hygiene Association Journal*, Vol. 43(8), pp. 605-621, 1982.
- [5] F2588-07, "A Standard Test Method for Man-In-Simulant Test(MIST) for Protective Ensembles," 2007.
- [6] Robert B. Ormond, "Advancement in the Man-In-Simulant-Test Methodology and Development of Next Generation Manikin for Chemical and Biological Protection Research," *Dissertation, Fiber and Polymer Science*, Raleigh, North Carolina State University, 2012.
- [7] H. Jung, S. M. Myung, M. K. Park, H. W. Lee and S. G. Ryu, "Study on Evaporation Characteristics of a Sessile Drop of Sulfur Mustard on Glass," *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 88, No. 5, pp. 788-792, 2012.