

화학사고 신속 대응을 위한 대기 시료 포집방법 비교연구 -염화수소와 불화수소를 중심으로-

이진선¹ · 윤영삼² · 김기준^{3†} · 윤준현⁴ · 석광설¹ · 최경희¹

¹국립환경과학원 화학물질연구과, ²국립환경과학원 폐자원에너지연구과,

³국립환경과학원 교통환경연구소, ⁴화학물질안전원 사고예방심사과

Comparison Study On the Air Sampling for Rapid Response Chemical Accident - Hydrogen Chloride and Hydrogen Fluoride-

Jin-Seon Lee¹, Young-Sam Yoon², Ki-Joon Kim^{3†}, Junheon Yoon⁴,
Gwang-Seol Seok¹, and Kyung-Hee Choi¹

¹Chemicals Research Division, National Institute of Environmental Research

²Waste-to-Energy Research Division, National Institute of Environmental Research

³Transportation Pollution Research Center, National Institute of Environmental Research
Environmental Research Complex, Incheon 404-708, Korea

⁴National Institute of Chemical Safety, Yuseong-Gu, Gajeongbuk-ro, Daejeon, 305-343, Korea

Received February 12, 2014/Revised February 24, 2014/Accepted March 12, 2014

Among all chemical accidents that have occurred over the last decade, those related to acid chemicals account for 41%, which indicates that acids are very likely to cause accidents. Once released, acids can move to various media such as air, water and soil, subsequently having effect on the environment. In particular, they spread very quickly when leaked in gaseous phase into the atmosphere. Considering these characteristics, it is very important to make immediate responses to acid leakage. It is also essential to promptly analyze the concentrations of acids in the air to assess their effect on human health and the environment. However, Korea has no official testing methods applicable to inorganic acid leakage, and inevitably relies on foreign testing procedures instead. In this study, research was conducted with hydrogen chloride and hydrogen fluoride, both of which present high accident rates and serious aftereffects. The efficiencies of sampling with impingers and sorbent tubes were compared using IC analysis. Hydrogen chloride and hydrogen fluoride captured by impingers showed their recovery rates as 105% ($\pm 20.7\%$) and 99.4% ($\pm 14.1\%$), respectively. When silica gel tubes were applied, the rates were each 83.0% ($\pm 6.1\%$) and 88.0% ($\pm 13.6\%$). These two sampling methods were found to have recovery rates ranging from 83 to 105%, and their precision was within 20%. This indicates that both methods are adequately applicable to on-site sample capturing. The adsorption approach with sorbent tubes is considered especially useful for chemical accidents that need to be quickly responded to, because it uses a simple set of equipment, helping save much time for preparing and setting on site.

Key words: Hydrogen chloride, Hydrogen fluoride, IC, Silica gel tube, Impinger

1. 서 론

지난 10년간 발생한 화학사고 중 산계열 물질 사고는 전체 사고의 41%로 산계열 물질에 대한 사고 비율

이 높음을 알 수 있다. 2012년 9월 구미에서 발생한 hydrofluoric acid 누출사고는 대규모 인명 및 재산피해를 발생시킨 사고로 화학물질 누출사고가 인체 및 환경에 큰 영향을 줄 수 있음을 보여주는 대표적인 사례

[†]To whom correspondence should be addressed.

라고 할 수 있다.¹⁾ 구미 사고 시 공장근로자는 가스에 직접 노출되어 화상과 독성으로 사망하였고, 인근 지역 주민 및 근로자에게서 감기와 유사한 호흡기 증상, 피부발진, 두통, 소화불량 등의 증상이 나타났다고 보고되었다. 또한, 가축 3천여마리, 농작물 212 ha, 산림 67.7 ha 피해가 발생한 것으로 보고되었다.²⁾ 산계열 물질 중 사고 발생이 많은 물질은 hydrogen chloride로 총 산계열 물질 사고 중 42%를 차지하고 있다. Hydrogen chloride는 석유화학계 기초화학물질 제조업과 냉간 압연 및 압출제품 제조업에서 주로 사용되며 연간 2,750여톤이 제조 및 사용되는 것으로 보고되고 있어 사고발생 위험성이 높으며 사고 발생 시 심각한 결과를 초래할 수 있는 물질로 분류되고 있다.³⁾ Hydrogen fluoride와 hydrogen chloride는 기상과 입자상이 혼합되어 있는 형태로 누출 시 대기 중으로 기상과 입자상 형태로 확산된다. 입자상으로 확산 될 경우 기상보다 더 많은 양의 화학물질을 함유하기 때문에 인근 지역주민에게 심각한 위험을 초래할 수 있다.⁴⁾ 특히 hydrogen fluoride와 hydrogen chloride에 노출된 사람은 흡입 시 점막자극 및 부종이 발생할 수 있고, 심할 경우 사망에 이를 수 있다고 보고되고 있다.^{5,6)} 산계열 물질은 누출 사고 발생 시 대기, 수질, 토양 등 다양한 매체에 이동이 가능하고 영향을 미칠 수 있다. 특히, 대기 중으로 누출되었을 경우 확산속도가 빠르기 때문에 신속한 현장대응과 함께 신속한 대기 중 농도 분석이 요구된다. 그러나, 대부분 산 계열 물질에 대한 신속한 분석을 위한 분석방법은 정립되어 있지 않고 국외 시험방법을 활용하고 있다. 국내·외 기관에서 제안되는 무기산류 분석방법은 적정법(titrimetry), 비색법(colorimetry), 용량법(gravimetry), 이온전극법(ion-selective electrode), 이온크로마토그래피법(ion chromatography) 등이 있다. 적정법은 시료 내에 다른 이온이 포함되어 있으면 간섭영향을 미칠 수 있고, 비색법과 중량법은 250 mg/L 이하에서 정확한 정량값을 얻기 어려우며 이온전극법은 단일 이온만을 분석할 수 있다. 그러나 이온크로마토그래피법은 혼합물질을 동시에 분석할 수 있어 유용하게 이용되는 기술이다.⁷⁾ 화학사고 발생 시 신속한 대응을 위해서는 특히 사고빈도가 높은 산계열 물질에 대한 신속한 시료포집 및 분석방법 연구가 필요하다. 본 연구에서는 사고빈도가 높은 hydrogen chloride와 hydrogen fluoride에 대하여 국내·외 시험 분석방법을 비교하여 정리하였고, 흡착튜브와 임핀저(impinger) 시료포집 방법을 비교 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료포집 방법

시료포집 효율을 확인하기 위하여 hydrogen chloride 98.3 ppmv와 hydrogen fluoride 117 ppmv 표준 가스(RIGAS, Korea)를 사용하였다. 표준가스를 흡수액에 흡수시키기 위하여 임핀저를 사용하였고, 50 mL 용량의 임핀저 2개를 연결하고 공임핀저를 마지막에 연결하였다. 흡수액은 초순수(deionized water)를 사용하였고, 각각 25 mL씩을 주입하였다. 시료포집은 300 mL/min 유량으로 3분간 수행하였고, 유량은 MFC(mass flow controller)를 사용하였다. 연결관은 1/4 in 테플론 튜브를 사용하였고, 연결관에서의 손실을 고려하여 길이를 최소화 하였다. 표준가스 최초 유입 시 연결관에 존재하는 공기와 표준가스가 희석되는 것을 최소화하기 위하여 표준가스가 500 mL/min 유량으로 흘러 나가도록 구성하고, 일정시간 경과 후 300 mL/min 유량으로 임핀저에 유입되도록 구성하였다(Fig. 1). 시료포집이 완료된 후 흡수액을 100 mL 용량플라스크에 옮겨 담고, 임핀저를 3회 세척하여 세액도 함께 옮겨 담았다. 흡수액과 세액 포함 100 mL 용량이 되도록 맞춰 분석용 시료를 준비하였다.

튜브흡착법 실험을 위해 실리카겔 튜브(ORBO-53, Supelco, USA)를 사용하였다(Fig. 2). 튜브는 유리재질로 (11 cm × 7 mm O.D.) 활성화된 실리카겔층이 전단(section A 400 mg)과 후단(section B 200 mg)으로 구성되어 있다. Urethane foam plug가 실리카겔 전·후단 사이와 후단 뒷단에 충전되어 있고, 입자상 또는 에어로졸을 포집하기 위하여 전단 실리카겔층 앞단에 얇은 glass fiber filter plug가 충전되어 있다.

시료를 포집하기 위하여 밀봉된 양쪽 끝을 절단하고 Fig. 1에 제시된 시료포집장치에 연결하였다. 임핀저와 비교하기 위하여 동일한 시료포집장치와 동일한 유량 조건(300 mL/min, 3분)을 적용하였다. 시료 포집이 완료된 후 절단 부분을 유리관커터를 사용하여 절단하고, urethane plug를 제외한 glass fiber filter plug, section A, section B를 모두 합하여 10 mL 용기에 옮겨 담았다. 100 mM potassium hydroxide 6~7 mL 넣은 후 끓는 물에 10분 간 가열하여 탈착시켰고, 냉각시킨 후 총 10 mL로 채워 분석용 시료를 준비하였다. 공시료분석(blank test)을 위해 표준가스를 흘려주

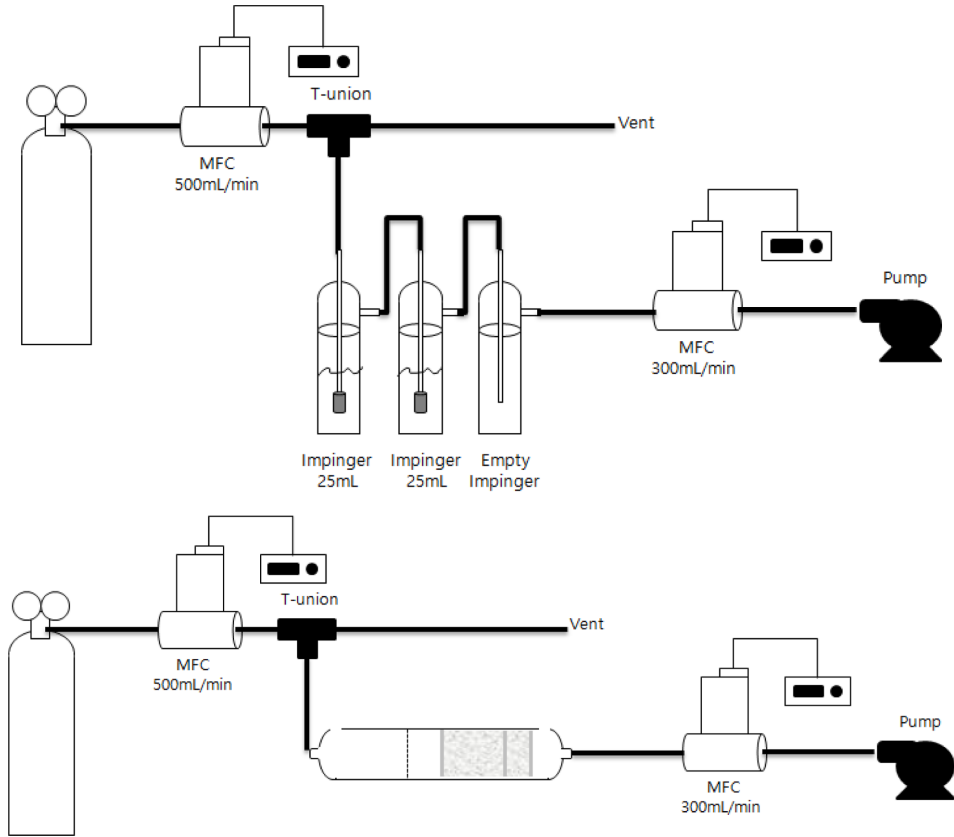


Fig. 1. Diagrams of sampling system by impinger and silica gel tube.

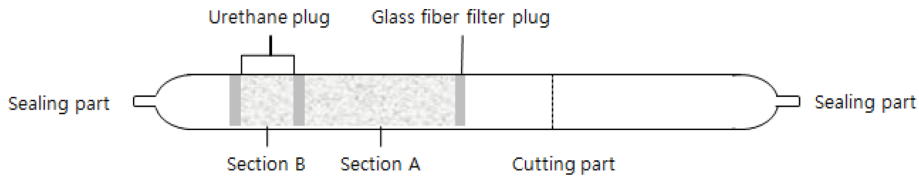


Fig. 2. Silica gel tube.

지 않은 상태에서 초고순도 질소가스(99.999%)만을 흘려주며 각각 임핀저와 실리카겔 튜브를 이용하여 포집하고, 시료와 동일한 방법으로 전처리하여 이온크로마토그래프로 분석하였다. 그 결과, 임핀저에서는 두 가스 모두 검출되지 않았고, 튜브를 이용하였을 때 염화수소에 대하여 0.35 ppm 수준으로 나타나 농도 계산 시 반영하였다.

2.2. 분석 방법

임핀저와 흡착튜브를 사용하여 포집한 시료는 각각 이온크로마토그래프(Ion Chromatograph, ICS3000, Thermo Scientific, USA)를 이용하여 분석하였고, 분

Table 1. Analytical conditions of ion chromatograph

Parameters	Conditions
Instrument	ICS 3000
Column	AS19, 2 mm
Eluent	20 mM KOH at 5 min, Gradient to 45 mM KOH at 14 min, Gradient to 45 mM KOH at 15.5 min
Injection loop volume	25 µL
Flow rate	0.25 mL/min
Cell temp.	35°C

석 조건은 Table 2에 제시되어 있다. 검량선 작성을 위해 100 µg/mL 표준용액(multi element IC

Table 2. Analytical methods for hydrogen chloride⁹⁻¹³⁾

Method	Analytical technique	Detection Range (Limit)	Sampler
Official test methods of air pollution (Emission)	UV/Visible Spectrometry (Mercuric Thiocyanate)	2~80 ppm, 3~130 mg/Sm ³	Impinger (NaOH) 1 L/min for 40 L
	Titration(silver nitrate)	140~2,800 ppm, 230~4,600 mg/Sm ³	Impinger (NaOH) 1 L/min for 80 L
	Ion Chromatography	0.4~80 ppm, 0.6~130 mg/Sm ³	Impinger (D.I. water) 1 L/min for 20 L
	Ion-Selective Electrode	40~40,000 ppm, 64~64,000 mg/Sm ³	Impinger (KNO ₃) 1 L/min for 40 L
Ministry of the Environment in Japan	UV/Visible Spectrometry (mercuric thiocyanate)	-	Impinger (D.I. water) 1~3 L/min
EPA method 26 (Emission)	Ion Chromatography	(0.2 µg/mL)	Impinger (H ₂ SO ₄ , NaOH) 2 L/min for 1 hr
EPA method 9057 (Emission)	Ion Chromatography	(0.1 µg/mL)	Impinger (H ₂ SO ₄ , NaOH) 2 L/min for 1 hr
NIOSH mehtod 7903 (Workplace)	Ion Chromatography	0.14~14 mg/m ³	Solid sorbent tube (washed silica gel, 400 mg/200 mg with glass fiber filter plug) 0.2~0.5 L/min for 3~100 L
OSHA method ID-174SG (Workplace)	Ion Chromatography	-	Solid sorbent tube (washed silica gel, 400 mg/200 mg with glass fiber filter plug) 0.5 L/min for 7.5 L

standards, High Purity Standards, USA)을 사용하였다. 4 단계 농도 표준용액을 제조하여 검량선을 작성한 결과 chloride ion(Cl⁻)에 대한 검량선 기울기는 0.2346, y절편은 0.0016, 결정계수(r²)는 0.999로 나타났다, fluoride ion(F⁻)의 기울기는 0.3497, y절편은 0.0388, 결정계수(r²)는 0.999로 나타났다. 최저 농도 표준용액을 7회 반복 분석하여 기기검출한계를 산출한 결과 chloride ion은 0.02 µg/mL 이었고, fluoride ion은 0.03 µg/mL으로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 국내 · 외 시험분석방법 비교

대기 중 hydrogen chloride과 hydrogen fluoride 분석을 위한 국내 · 외 시험방법으로 배출가스를 대상으로 한 흡광광도법, 적정법, 이온크로마토그래피법, 이온전극법 등이 제시되어 있다(Table 2, 3). 적정법은 정확한 적정점(endpoint)을 찾기가 어렵고, 이온전극법은 완충용액 제조와 pH 조절이 요구된다. 또한,

hydrogen chloride를 sodium hydroxide에 흡수시킨 적정법의 정량범위는 140 ppm~2,800 ppm, 이온전극법은 40 ppm~40,000 ppm으로 정량 농도 범위가 높다. 흡광광도법은 sodium hydroxide 흡수액을 사용하여 흡수시킨 뒤 발색시켜야 하므로 흡수액과 발색시약을 제조하는데 많은 시간이 소요된다.⁸⁾ 증류수를 흡수액으로 사용한 이온크로마토그래피법은 정량범위가 0.4 ppm~80 ppm으로 다른 분석방법에 비해 정량 하한계가 낮아 hydrogen chloride의 위험농도기준인 TWA(Time Weight Average) 농도가 1 ppm인 것을 고려하였을 때 적합한 분석방법으로 판단된다. 또한, 이온크로마토그래피법은 hydrogen fluoride 분석에도 적용 가능하며 증류수를 흡수액으로 사용할 경우 전처리 과정 없이 곧바로 이온크로마토그래프로 분석이 가능하므로 신속한 정량분석 측면에서 적합하다. Hydrogen chloride과 hydrogen fluoride의 시료포집 방법으로는 임핀저, 여과지, 흡착튜브를 사용하는 방법이 제시되어 있다(Table 2, 3). Hydrogen chloride의 경우 주로 임핀저를 사용하며 국내 대기오염공정

Table 3. Analytical methods for hydrogen fluoride^{10,11,14-20}

Method	Analytical technique	Detection Range (Limit)	Sampler
NIER published rulings No. 617	UV/Visible Spectrometry (lanthanum-alizarine complexion)	(1.86 ppb)	0.8 um MCE filter 20 L/min for 24 hr
Official test methods of air pollution (Emission)	UV/Visible Spectrometry (lanthanum-alizarine complexion)	0.9~1,200 ppm, 0.8~1,000 mg/Sm ³	Impinger (NaOH) 1~2 L/min (HF conc. 1 ppm : 100~200 L, 10 ppm : 10~20 L, 100 ppm : 10 L)
	Thorium nitrate-neothorin method	-	Impinger (NaOH) 1~2 L/min (HF conc. 1 ppm : 500 L, 10 ppm : 100~200 L, 100 ppm : 10~20 L)
Ministry of the Environment in Japan	UV/Visible Spectrometry (lanthanum-alizarine complexion)	(1.86 ppb)	0.8 um MCE filter 20 L/min for 24 hr
EPA method 13A (Emission)	SPADNS Zirconium Lake	0.1~1.4 mg/m ³	Impinger (D.I. water)
EPA method 13B (Emission)	Ion-Selective Electrode		
EPA method 26 (Emission)	Ion Chromatography	(0.2 µg/mL)	Impinger (H ₂ SO ₄ , NaOH) 2 L/min for 1 hr
NIOSH mehtod 7902 (Workplace)	Ion-Selective Electrode	0.12~8 mg/m ³	0.8 MCE filter 1~2 L/min for 250 L
NIOSH mehtod 7903 (Workplace)	Ion Chromatography	0.35~6 mg/m ³	Solid sorbent tube (washed silica gel, 400 mg/200 mg with glass fiber filter plug) 0.2~0.3 L/min for 3~100 L
NIOSH mehtod 7906 (Workplace)	Ion Chromatography	0.05~10 ppm 0.04~8 mg/m ³	0.8 um MCE filter 1~2 L/min for 250 L
OSHA method ID-110 (Workplace)	Ion-Selective Electrode	25~20,000 µg (25 µg)	0.8 um MCE filter 1.5 L/min (TWA determinations : 90 L STEL determinations : 22.5 L)

시험기준에 sodium hydroxide나 potassium nitrate 또는 증류수를 흡수액으로 사용하여 3개의 임핀저를 연속적으로 연결하는 시료포집방법이 제시되어 있다. 미국 EPA에서 제시하는 임핀저 시료포집방법은 sodium hydroxide와 sulfuric acid를 흡수액으로 사용하여 5개의 임핀저를 연속적으로 연결하여 시료포집하며 hydrogen fluoride 시료포집의 경우도 동일하게 적용된다. Hydrogen fluoride 시료포집의 경우 국내·외 시험방법에 배출가스를 대상으로 임핀저를 사용하는 방법과 환경대기를 대상으로 여과지를 사용하는 방법, 작업환경을 대상으로 흡착튜브를 사용하는 방법이 제시되어 있다. Sodium hydroxide를 흡수액으로 사용할 경우 hydrogen chloride과 같이 3개의 임핀저를 연결하여 사용하며 흡수액을 증류수로 사용할 경우 4개의 임핀저를 연속적으로 연결하는 시료포집방법이 제시되어 있다. 일본 환경성에서 환경대기를

대상으로 여과지를 사용하는 시료포집방법이 제시되어 있으나 여과지를 사용하여 시료포집을 하는 경우에는 여과지를 전처리하는데 장시간이 소요되고, 시료포집 시간이 24시간으로 신속한 시료포집이 어렵다. 흡착튜브를 사용하는 NIOSH 7903 분석법은 hydrogen chloride과 hydrogen fluoride 시료포집에 동일하게 적용할 수 있으며 시료 포집을 위해 별도의 준비가 필요 없고 시료포집 시간도 상대적으로 짧아 누출사고 발생 시 신속한 시료포집이 가능하다. 또한, 휴대가 편리하여 현장 시료포집에 용이하며 동일한 튜브를 사용하여 hydrogen chloride과 hydrogen fluoride를 동시에 포집할 수 있고, 밀봉보관 시 2주간 시료를 안정적으로 보관할 수 있다.¹⁰⁾ 따라서, 증류수를 흡수액으로 사용하는 임핀저법과 시료포집 준비가 용이한 흡착튜브법이 화학사고 발생 시 적절한 시료포집방법으로 판단된다.

3.2. 흡수법을 이용한 시료포집 방법

Hydrogen chloride와 hydrogen fluoride를 대상으로 초순수를 흡수액으로 사용하고 이온크로마토그래프로 분석하는 임핀저 포집방법을 이용하여 효율성을 비교하였다. 임핀저는 국내·외 시험방법에서 시료포집 방법으로 사용되고 있으며 휴대용 소형펌프(handheld pump)를 연결하여 휴대용 포집장치로 구성이 가능하다. 이러한 휴대성으로 인해 작업환경에서의 시료포집 장치로 이용되어왔다.²¹⁾ Hydrogen chloride 98.3 ppmv 과 hydrogen fluoride 117 ppmv 표준가스를 5회 반복 실험한 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 제시하였다. Fig. 3에 제시된 hydrogen chloride의 회수율 중 첫 번째 시료의 회수율이 상대적으로 너무 낮게 나타났다. 이 값은 임핀저의 연결과정에서 일부 시료손실이 발생된 것으로 판단되어 평균 회수율 산출시 제외시켰다. Hydrogen chloride의 회수율은 105% (±20.7%)로 나

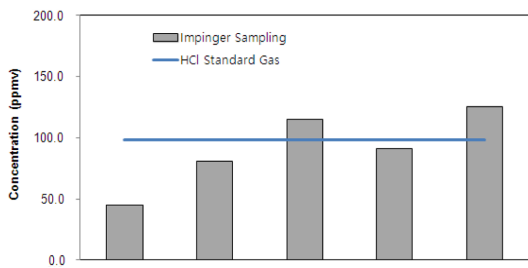


Fig. 3. Collection efficiency of impinger for hydrogen chloride.

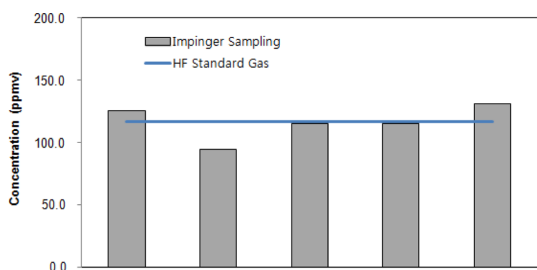


Fig. 4. Collection efficiency of impinger for hydrogen fluoride.

Table 4. Sampling efficiencies of impinger sampler for hydrogen chloride and hydrogen fluoride

Compounds	HCl	HF
Number of samples	4	5
Recovery (%)	105.0	99.4
S.D. (%)	20.7	14.1
R.S.D. (%)	20.1	12.1

타났고, hydrogen fluoride의 회수율은 99.4% (±14.1%)로 나타났다(Table 4). Tsai 등은²²⁾ hydrogen chloride 9.7 ppmv 과 hydrogen fluoride 6.0 ppmv를 대상으로 0.1N sodium hydroxide 흡수액을 사용하여 4시간 동안 임핀저로 포집하였고, 그 결과 회수율이 각각 88%, 91%인 것으로 보고한 바 있다. 본 연구의 결과가 시료포집시간이 상대적으로 짧아서 편차가 일부 발생 하였으나, 회수율은 우수한 것으로 판단된다. 증류수를 흡수액으로 사용하는 hydrogen chloride 시료포집법은 기존의 국내 공정시험기준에 제시되어 있지만 hydrogen fluoride의 경우는 주로 0.1N sodium hydroxide 흡수액을 사용하여 왔다.^{11,15)} 또한, 현재 hydrogen fluoride로 인한 화학사고 발생 시 멤브레인 여과지를 이용한 시료포집방법이 적용되어 왔다.¹⁴⁾ 본 연구의 결과 동일하게 증류수를 흡수액으로 사용하여 흡수시키는 방법도 신속한 시료포집이 요구되는 사고 대응 측면에서는 유용한 것으로 판단된다.

3.3. 흡착법을 이용한 시료포집 방법

본 연구에서는 두 번째 시료포집 방법으로 NIOSH 7903 시험방법에서 제시하는 실리카겔 흡착튜브를 이용하였다. 실리카겔 흡착튜브를 이용한 고체흡착법은 포집시간이 짧고 별도의 샘플러 전처리가 필요하지 않아 신속한 시료포집이 가능하다. 흡착튜브를 사용하여 포집 후 5회 반복 실험한 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 제시하였다. 흡착튜브를 사용하여 포집했을 경우 hydrogen chloride과 hydrogen fluoride의 회수율은 83.0% (±6.1%)와 88.0% (±13.6%)로 각각 나타났다(Table 4). 흡착법의 회수율이 흡수법을 이용하였을 때 보다 낮게 나타났으나 정밀도는 좋은 것으로 확인되었다. 본 연구에서 수행된 흡착법의 회수율은 Tsai 등²²⁾이 흡착튜브를 이용하여 4시간 포집했을 때 나타난 95% 회수율이나 Lue 등⁷⁾이 24시간 포집하여 91%~100%의 회수율을 보인 것에 비하여 다소 낮은 것으로 나타났다. 실리카겔 흡착튜브를 사용할 경우 glass fiber filter plug와 실리카겔은 hydrogen fluoride 및 hydrogen chloride과 반응할 수 있다. Silica(SiO₂)와 hydrogen fluoride는 반응하여 silicon tetrafluoride(SiF₄)를 생성하고 silicon tetrafluoride(SiF₄)는 물에서 불안정한 가수분해되어 fluoride ion 뿐 아니라 silicon hexafluoride ion(SiF₆²⁻)으로 이온화될 수 있다.²³⁾ Hydrogen chloride 또한 silica(SiO₂)와 반응하여 silicon tetrachloride(SiCl₄)를 생성할 수 있다.²⁴⁾ 이러한 반응

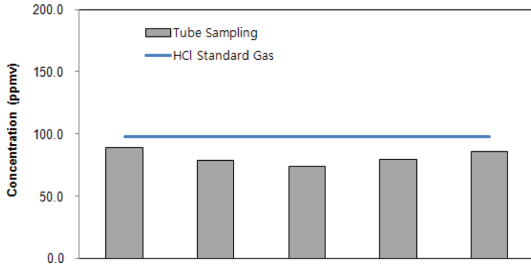


Fig. 6. Collection efficiency of tube for hydrogen fluoride.

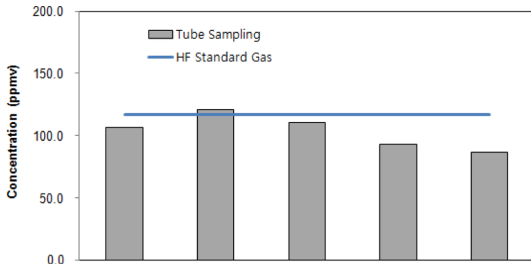


Fig. 5. Collection efficiency of tube for hydrogen chloride.

Table 5. Sampling efficiencies of silica gel tube sampler for hydrogen chloride and hydrogen fluoride

Compounds	HCl	HF
Number of samples	5	5
Recovery (%)	83.0	88.6
S.D. (%)	6.1	13.6
R.S.D. (%)	7.5	13.2

들로 인해 실리카겔에 흡착시켜 분석하는 과정에서 일부 영향을 미칠 수 있으나 그 영향이 극히 미미하여 실리카겔을 이용한 흡착튜브 시료포집 적용이 가능하다고 보고된 바 있다.²³⁾ Chen 등의 연구 결과에 따르면 실리카겔로 충전된 흡착튜브를 사용하여 입자상 물질을 포집하는 경우 95% 이상 포집이 가능한 것으로 보고되었고, 300 mL/min 유량일 경우 filter plug에서 약 5%, 전단 실리카층(section A)에서 약 80~90% 정도 흡착되는 것으로 보고되었다.²⁵⁾ 따라서 실제 현장 시료에서 입자상 hydrogen fluoride 또는 hydrogen chloride가 포함되어 있을 경우에는 대부분의 입자상 물질을 흡착하는 filter plug와 section A 실리카층, section B 실리카층을 분리하여 전처리할 필요가 있다. 그러나, 본 연구에서는 입자상을 포함하지 않은 표준가스만을 대상으로 하였기 때문에 glass fiber filter plug와 실리카겔을 합하여 전처리하여 분석하였다.

4. 결 론

산 계열 물질은 사고 발생 비율이 높는데 반해 화학 사고 대응을 위한 시험방법이 부족하므로 신속하고 정확한 화학사고 대응 측면의 시험방법 마련이 필요하다. 특히, 무기산류의 경우 누출사고 발생 시 적용 가능한 국내의 공정시험방법이 없어 외국의 시험방법을 활용하여 사고에 대응하고 있다. 본 연구에서는 사고발생률이 높고 사고 후 피해영향이 큰 hydrogen chloride와 hydrogen fluoride를 대상으로 국내법, 시험방법을 비교하고 시료포집방법에 따른 효율성을 연구하였다. 신속한 시료포집 측면을 고려하여 검토한 결과 증류수를 사용하는 흡수법과 실리카겔 튜브를 사용하는 흡착법이 효율적인 것으로 제안하였다. 임편저를 이용한 시료포집방법은 hydrogen chloride와 hydrogen fluoride의 회수율이 105% ($\pm 20.7\%$)와 99.4% ($\pm 14.1\%$)로 나타났고, 실리카겔을 사용한 시료포집방법은 83.0% ($\pm 6.1\%$)와 88.0% ($\pm 13.6\%$)로 각각 나타났다. 두 방법 모두 83%~105% 범위의 회수율과 약 20% 이내의 정밀도가 나타나 현장 시료포집에 적용이 가능한 것으로 판단된다. 특히, 흡착튜브를 사용한 시료포집방법은 장치구성이 간단하고 무기산류를 동시에 포집할 수 있다는 장점이 있어 혼합산 누출 사고 발생 시에도 유용하게 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- 이진선, 정미숙, 조문식, 안성용, 김기준, 윤영삼, 윤준현, 석광설, “질산누출 사고대응을 위한 탐지분석 및 환경영향에 관한 고찰”, *한국위험물학회*, **2013**, 1(2), 25-30.
- 환경독성보건학회, “환경독성포럼-불산누출에 대한 환경보건 위해성 평가와 관리방안”, **2012**.
- 국립환경과학원, “산업용 산 누출사고에 대한 환경영향조사 방법 연구”, **2013**, 9-15.
- US Environmental Protection Agency, “hydrogen fluoride study report to congress section 112(n)(6) Clean Air Act As Amended”, **1990**, viii.
- UK Health Protection Agency, “hydrogen chloride / hydrochloric acid Toxicological overview”, **2007**, 3-4.
- J. Braun, H. Stoss and A. Zober, “Intoxication following the inhalation of hydrogen fluoride”, *Archives of Toxicology*, **1984**, 56(1), 50-54.
- S. J. Lue, T. Wu, H. Hsu and C. Huang, “Application of

- ion chromatography to the semiconductor industry: I. Measurement of acidic airborne contaminants in cleanrooms”, *Journal of Chromatography A*, **1998**, 804, 273-278.
8. Y. He, Li Tang, Xi Wu, X. Hou, Y. I. Lee, “Spectroscopy: The Best Way Toward Green Analytical Chemistry”, *Applied Spectroscopy Reviews*, **2007**, 42, 119-138.
 9. 환경부, “대기오염공정시험기준-배출가스 중 불소화합물 (ES 10305.1)”, **2007**.
 10. National Institute for Occupational Safety and Health, “NIOSH Manual of Analytical Methods 7903 Acids, inorganic”, **1994**, 4th edition.
 11. Environmental Protection Agency, “Method 26 Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources non-isokinetic method”, **1996**, 1331-1356.
 12. Environmental Protection Agency, “Method 9057 Determination of chloride from hydrogen chloride/Cl₂ emission sampling train by anion chromatography”, **2007**, 3rd edition.
 13. Occupational Safety and Health Administration, “Sampling and Analytical Methods ID-174SG Hydrogen chloride in work place atmospheres”, **1986**.
 14. 국립환경과학원, “화학사고 발생시 환경대기 중 불소화합물 시험방법”, **2013**.
 15. 환경부, “대기오염공정시험기준-배출가스 중 불소화합물 (ES 01311.1)”, **2007**.
 16. US Environmental Protection Agency, “Method 13A-determination of total fluoride emissions from stationary sources (SPADNS zirconium lake method)”, **1996**, 844-872.
 17. US Environmental Protection Agency, “Method 13B-determination of total fluoride emissions from stationary sources (specific ion electrode method)”, **1996**, 874-885.
 18. US National Institute for Occupational Safety and Health, “NIOSH Manual of Analytical Methods 7906 Fluorides, aerosol and gas by ISE”, **1994**, 4th edition.
 19. US National Institute for Occupational Safety and Health, “NIOSH Manual of Analytical Methods 7906 Fluorides, aerosol and gas by IC”, **1994**, 4th edition.
 20. Occupational Safety and Health Administration, “Sampling and Analytical Methods ID-110 Fluoride (F & hydrogen fluoride) in workplace atmospheres”, **1991**.
 21. C. A. Tipple, M. Smith and G. E. Collins, “Development of a microfabricated impinger for on-chip gas phase sampling”, *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 551, 9-14.
 22. C. J. Tsai, C. H. Hunang and S. H. Wang, “Collection efficiency and capacity of three samplers for acidic and basic gases”, *Environmental Science and Technology*, **2001**, 35, 2572-2575.
 23. M. E. Cassinelli, “Laboratory evaluation of silica gel solvent tubes for hydrogen fluoride”, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **1986**, 47(4), 219-224.
 24. J. N. Spencer, G. M. Bodner and L. H. Rickard, “Chemistry: Structure and Dynamics”, **2010**, 5th edition, 298, John Wiley & Sons, USA.
 25. C. C. Chen, C. H. Wu, S. H. Huang and Y. M. Kuo, “Aerosol penetration through silica gel tubes”, *Aerosol Science and Technology*, **2002**, 36, 457-468.