

## Study on the analytical method using GC-MS for the accident preparedness substances

Kijoon Kim, Jinseon Lee, Suyeong Lee, Seungryul Hwang, Younghee Kim and Gwangseol Seok\*

*Chemicals Research Division, National Institute of Environmental Research,  
Environmental Research Complex, Incheon 404-708, Korea*

(Received October 26, 2012; Revised December 19, 2012; Accepted February 4, 2013)

### 실험실 GC-MS를 이용한 사고대비물질 분석방법 연구

김기준 · 이진선 · 이수영 · 황승률 · 김영희 · 석광설\*

국립환경과학원 화학물질연구과

(2012. 10. 26. 접수, 2012. 12. 19. 수정, 2013. 2. 4. 승인)

**Abstract:** The sixty nine accident preparedness substances (APS) having high probability of chemical accident are controlled under the Toxic Chemicals Control Act (TCCA). Around the world, there has been a growing interest in the analysis of chemical warfare agent (CWAs). When a chemical accident occurs, it is generally required to detect and identify APS. However, the quantitative analytical data remain limited in Korea. In this study, an analytical method using GC/MS for volatile organic chemicals was established and a quantitative analysis method was studied. The calibration curve for 25 chemicals were obtained and 21 chemicals showed higher coefficient of determination ( $r^2 > 0.998$ ).

**요약:** 본 연구는 유해화학물질관리법에 지정되어 있는 사고대비물질에 대한 실험실적 분석방법을 정립하기 위한 것으로, GC/MS 분석이 가능한 25종 사고대비물질을 대상으로 정량분석을 수행하였다. GC/MS 정량분석결과 69종 사고대비물질 중 산화프로필렌(propylene oxide) 등 21개 물질에 대한 결정계수( $r^2$ )는 0.998 이상을 보였고, 포스겐(phosgene)의 결정계수는 0.994, 노말-부틸아민(n-butyl amine) 외 1종은 0.987, 에틸렌디아민(ethylene diamine)은 0.958의 결정계수를 보였다. 동일한 GC/MS 분석 조건으로 표준 물질을 분석한 결과 총 25종에 대한 검량선이 작성되었다. 현재 사고대비물질에 대한 분석 연구가 필요한 상황에서, 본 연구결과는 화학사고 사후 환경 영향 조사를 위한 정량분석에 도움이 될 것으로 판단된다.

**Key words:** accident preparedness substances (APS), GC/MS, quantitative analysis, phosgene, CWAs

### 1. 서 론

유해화학물질 사고대비물질은 급성독성(急性毒性)·

폭발성 등이 강해 사고발생의 가능성이 높거나 사고가 발생 시 그 피해 규모가 클 것으로 우려되는 화학물질로 총 69 종이 유해화학물질관리법(제2조, 제38조)

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7190 Fax : +82-(0)32-560-2039

E-mail : ksseok@korea.kr

에 지정되어 관리되고 있다.<sup>1</sup> 사고대비물질은 다음의 4가지 특성을 가진 물질들로, (1) 인화성, 폭발 및 반응성, 누출 가능성 등 물리·화학적 위험성이 높은 물질, (2) 경구(經口) 투입, 흡입 또는 피부에 노출될 경우 급성독성이 큰 물질, (3) 국내 유통량이 많아 사고 노출 가능성이 높은 물질, (4) 그 밖에 사고발생 우려가 높아 특별한 관리가 필요하다고 인정되는 물질이다.

69 중 사고대비물질의 사고·테러 위험유형은 크게 화재·폭발위험, 독성 위험, 노출 가능 위험, 불법전용 위험으로 분류된다. 화재·폭발 위험이 높은 물질로는 미국방재협회(National Fire Protection Agency, NFPA)의 위험물 확인기준에 의해 알릴클로라이드(allyl chloride), 아크릴로니트릴(acrylonitrile), 이황화탄소(carbon disulfide), 산화프로필렌(propylene oxide) 등 31 종이 해당되고, 환경오염을 유발하는 물질과 인체에 심각한 위험을 미치는 화학물질은 폼알데하이드(formaldehyde), 포스겐(phosgene) 등 21 종, 유통량이 많아 노출위험이 높은 물질은 염화수소(hydrogen chloride)와 황산(sulfuric acid), 탈취 및 전용이 가능한 물질은 니트로메탄(nitromethane), 과산화수소(hydrogen peroxide) 등 15 종이 해당된다.<sup>2</sup>

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.<sup>3</sup> 현장에서 신속한 탐지분석 이후에도 현장에서의 사고대비물질에 대한 환경농도 평가 및 잔류농도 평가를 하기 위해서는 정밀한 실험실 분석 방법이 필요하다.

사고대비물질에 대한 실험실 분석방법은 미국 EPA (Environmental Protection Agency), OSHA (Occupational Safety and Health Administration), NIOSH (National Institute Of Occupational Safety & Health) 등 국외 문헌과 국내 대기오염공정시험기준, 수질오염공정시험기준, 유해화학물질공정시험기준 등 국내 시험기준 자료에서 찾아볼 수 있다. EPA에서는 물질별 시료채취 방법 및 분석기기를 이용한 분석방법을 제시하고 이 용목적에 따라 시험방법을 분류하고 있으며, 사고대비물질 중에서는 총 33 종에 대한 시험방법을 제시하고 있다.<sup>4,5</sup> OSHA, NIOSH에서는 흡착관을 이용하여 시료를 채취하고 용매 추출한 후 물질 특성에 따라 여러 가지 검출기로 분석하는 방법을 제시하고 있다.<sup>11-12</sup>

OSHA에서는 사고대비물질 16 종, NIOSH에서는 사고대비물질 13 종에 대한 분석방법을 제시하고 있다. 국내 공정시험방법 중 대기오염공정시험방법, 수질오염공정시험방법, 유해화학물질공정시험방법, 먹는물수질공정시험방법, 토양오염공정시험방법을 조사한 결과 환경 중 대상물질을 분석하기 위하여 HPLC, AA, GC/MS, GC-FID/FPD/ECD/PID/TCD 등 다양한 검출방법과 분석조건이 제시되어 있다. 특히, 국내외·적으로 벤젠, 톨루엔, 포름알데하이드 등과 같은 기존부터 연구가 많이 되던 물질에 대한 분석방법은 다양하게 제시되고 있는 반면, 다른 사고대비물질에 대한 분석자료는 제한적이다. 대부분의 물질들이 다른 매체 분석을 위해 시험방법이 개발되어 있으므로 다양한 방법의 분석방법이 제안되고 있다. 화학사고 발생 시 신속하게 대응하기 위해서는 사고대비물질에 맞는 시료채취 방법 및 분석방법 개발이 필요하다.

일반적으로 화학물질에 대한 정성적인 정보를 얻기 위하여 GC-MS가 유용하게 사용된다.<sup>6-10</sup> MSD(mass selective detector) 검출방식은 화학물질의 고유한 분해 패턴에 의해서 물질의 정성확인이 가능한 방식으로 미지물질의 정성확인 방법에 유용하게 사용될 수 있다. 이러한 특성 때문에 Kientz 등과 Kimm 등의 연구자들은 화학작용제(chemical warfare agents, CWAs)를 분석하는데 GC/MS를 사용하여 왔다.<sup>6,7</sup> Hooijschuur 등의 연구자는 화학작용제를 분석하는데 물질들의 물성 특성에 따라 GC/MS, LC/MS, GC-GC/MS 등의 다양한 분석장비를 제안하였다.<sup>8</sup>

국내에서 화학사고나 테러 발생 시 이에 대한 신속하고 체계적인 대응을 하기 위해서는 사고대비물질에 대한 현장에서의 정성 분석 뿐 아니라 정량 분석도 필요하다. 본 연구에서는 사고대비물질을 GC/MS를 이용하여 분석하는 방법에 대하여 연구하고, GC/MS로 분석 가능한 물질에 대하여 정량적으로 평가하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분석용 표준물질 제조 방법

분석용 표준물질을 제조하기 위하여 Table 1과 같이 순도 높은 표준 시약을 Sigma-aldrich, Junsei, Osaka로부터 구매하였고, 일부 물질은 용매에 녹아있는 시약을 구매하였다. 분석하고자 하는 물질의 특성을 고려하고 용매와의 피크 겹침 현상을 피하기 위하여 dichloromethane (DCM) 용매와 toluene (TOL) 용매

Table 1. Analytical standard materials

No.	Chemicals	Manufacturer	Purity	Solvent
1	Formaldehyde	SIGMA	30% in methanol	MET
2	Methanol	SIGMA	99.93%	TOL
3	Phosgene solution	Junsei	20% in toluene	TOL
4	Propylene oxide	SIGMA	99.70%	TOL
5	Acrylonitrile	OSAKA	99%	TOL
6	Allyl chloride	SIGMA	99%	TOL
7	Carbon disulfide	SIGMA	99%	TOL
8	Allyl alcohol	SIGMA	99%	TOL
9	Methyl vinyl ketone	SIGMA	99%	TOL
10	Methyl ethyl ketone	Junsei	99%	TOL
11	Ethyl acetate	SIGMA	99.80%	TOL
12	Acrylic acid	SIGMA	99%	TOL
13	Methyl acrylate	SIGMA	99%	TOL
14	Nenzene	Junsei	99.70%	DCM
15	Toluene	Junsei	99.50%	DCM
16	Phenol	SIGMA	99%	DCM
17	Benzyl chloride	SIGMA	99%	DCM
18	m-cresol	SIGMA	98%	DCM
19	Nitrobenzene	SIGMA	99.70%	DCM
20	p-nitrotoluene	SIGMA	98%	DCM

를 사용하였고, methanol 용액에 포함된 표준시약은 methanol (MET) 용매에 희석하여 사용하였다. 표준용액은 일정 부피의 용매에 분석하고자 하는 물질을 질량기준으로 첨가하여 일정농도의 표준용액을 제조하였다. GC 주입 부피인 1  $\mu\text{L}$ 를 기준으로 분석대상물질의 질량을 계산하였고, 낮은 질량인 level 1부터 높은 질량인 level 5까지 질량 단계별 표준용액을 제조하였다.

제조과정에서 발생하는 표준용액의 오차를 확인하기 위하여 농도 단계별로 중복표준용액(duplicate standard solution)을 제조하여 각각 분석하였고, 분석결과 중복표준용액의 편차는 평균 10% 이내로 나타났다.

끓는점이  $-13.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와  $-23.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 매우 낮은 염화비닐(vinyl chloride)과 염화메틸(methyl chloride)은 표준가스(100 ppm, Rigas, Korea)를 구매하여 농도별 표준가스를 제조한 후 100  $\mu\text{L}$  부피를 기체상태로 GC/MS로 주입하여 분석하였다.

## 2.2. 분석방법 및 조건

사고대비물질 표준물질 분석을 위해서 GC/MS (Agilent 6890/5973)가 사용되었고, 컬럼은 DB-5MS (30 m, 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ )가 사용되었다. GC/MS 분

Table 2. Analytical parameters of laboratory GC/MS

Parameters	Conditions		
Injector condition	Split ratio - 10:1		
	Temperature - $230\text{ }^{\circ}\text{C}$		
	Injection Volume - 1 $\mu\text{L}$ (liquid)		
Column flow	1 mL/min		
Oven program	Rate ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Time (min)
		35	5
	5	80	0
	10	300	0

석 조건은 Table 2와 같고, 표준용액을 Auto-sampler을 이용하여 1  $\mu\text{L}$  주입하였다.

Scan mode에서 20~200 amu 범위로 각 표준물질의 질량스펙트럼을 확인하고, 각 물질별 정량이온을 선택하여 선택이온검색법(Selected Ion Monitoring, SIM)으로 검량선을 작성하였다. 물질의 체류시간(retention time)이 겹치고 선택정량이온이 유사한 경우 서로 겹치지 않는 이온을 정량이온으로 선택하였다(Table 3).

## 3. 결과 및 고찰

사고대비물질 69 종 중 물성 특성을 고려하고 화학

Table 3. Quantum ion of chemical substances

Chemicals	Q.ion (1)	Q.ion (2)	Chemicals	Q.ion (1)	Q.ion (2)
Formaldehyde	29	30	Ethyl acetate	61	43
Methanol	31	32	Acrylic acid	72	27
Phosgene	63	65	Methyl acrylate	55	85
Propylene oxide	58	28	Benzene	78	77
Acrylonitrile	53	26	Toluene	91	92
Allyl chloride	41	39	Phenol	94	66
Carbon disulfide	76	44	Benzyl Chloride	91	126
Allyl alcohol	57	31	m-Cresol	108	107
Methyl vinyl ketone	55	43	Nitrobenzene	77	123
Methyl ethyl ketone	29	72	p-Nitrotoluene	91	137

테러 물질 등 수입이 어려운 시약을 제외하여 28 종을 대상으로 동일한 조건으로 분석하였다. 그중에서 사고대비물질 26 종은 용매에 희석하여 분석하였고, 2 종은 가스상으로 주입하여 분석하였다. 폼알데하이드(formaldehyde)와 메탄올(methanol)과 같이 분자량이 작고 끓는점이 낮은 물질은 체류시간(retention time, RT)이 2.539 분과 2.731 분으로 앞쪽에서 검출되었고, 분자량이 크고 끓는점이 높은 파라-나이트로톨루엔(p-nitrotoluene)은 20.14 분으로 뒤쪽에서 검출되었다.

GC 주입량을 기준으로 검량선을 작성한 결과 20 개 사고대비물질에 대한 검량선 작성결과가 검출 순서대

로 Table 4에 제시되어 있다. 사고대비물질 20 종 중 17 종은 결정계수( $r^2$ )가 0.999로 우수한 직선성을 보였다. 아크릴산(acrylic acid)과 폼알데하이드(formaldehyde)의 결정계수( $r^2$ )는 0.998로 나타났고, 포스젠(phosgene)은 0.994로 나타났다.

Fig. 1에 20 개 사고대비물질에 대한 검량선 그래프가 나타나 있다. Fig. 1 왼쪽 상단의 벤젠고리를 포함한 7 개 물질의 검량선을 보면 유사한 특성을 나타내며 물질에 따라서 기울기가 다를 수 있다. 20 개 사고대비물질 중 폼알데하이드의 검량선 기울기 값(slope)은 가장 작은 값(113)으로 다른 물질에 비해서

Table 4. Calibration equation and correlation of determination by laboratory GC/MS

Chemicals	Slope (a)	Constant (b)	$r^2$	M.W.	B.P.(°C)
Formaldehyde	113	36,845	0.998	30.0	-19.5
Methanol	6,124	347,982	0.999	32.0	64.7
Phosgene	1,841	37,179	0.994	98.9	179.0
Propylene oxide	5,078	500,142	0.999	58.1	34.2
Acrylonitrile	10,899	1,694,910	0.999	53.1	77.3
Allyl chloride	6,221	173,770	0.999	76.5	45.0
Carbon disulfide	4,202	257,843	0.999	76.1	46.5
Allyl alcohol	12,999	234,386	0.999	58.1	96.0
Methyl vinyl ketone	1,924	(-) 201,582	0.999	70.1	81.4
Methyl ethyl ketone	3,440	146,321	0.999	72.1	79.6
Ethyl acetate	2,572	891,090	0.999	88.1	77.0
Acrylic acid	1,642	570,029	0.998	72.1	141.0
Methyl acrylate	2,733	(-) 80,482	0.999	86.1	80.5
Benzene	5,800	9,795	0.999	78.1	80.1
Toluene	6,188	(-) 50,939	0.999	92.1	110.6
Phenol	4,246	(-) 88,749	0.999	94.1	181.8
Benzyl Chloride	5,041	(-) 107,092	0.999	126.9	179.0
m-Cresol	3,663	(-) 103,629	0.999	108.1	202.0
Nitrobenzene	2,845	(-) 84,582	0.999	123.1	211.0
p-Nitrotoluene	2,407	(-) 92,636	0.999	137.1	238.0

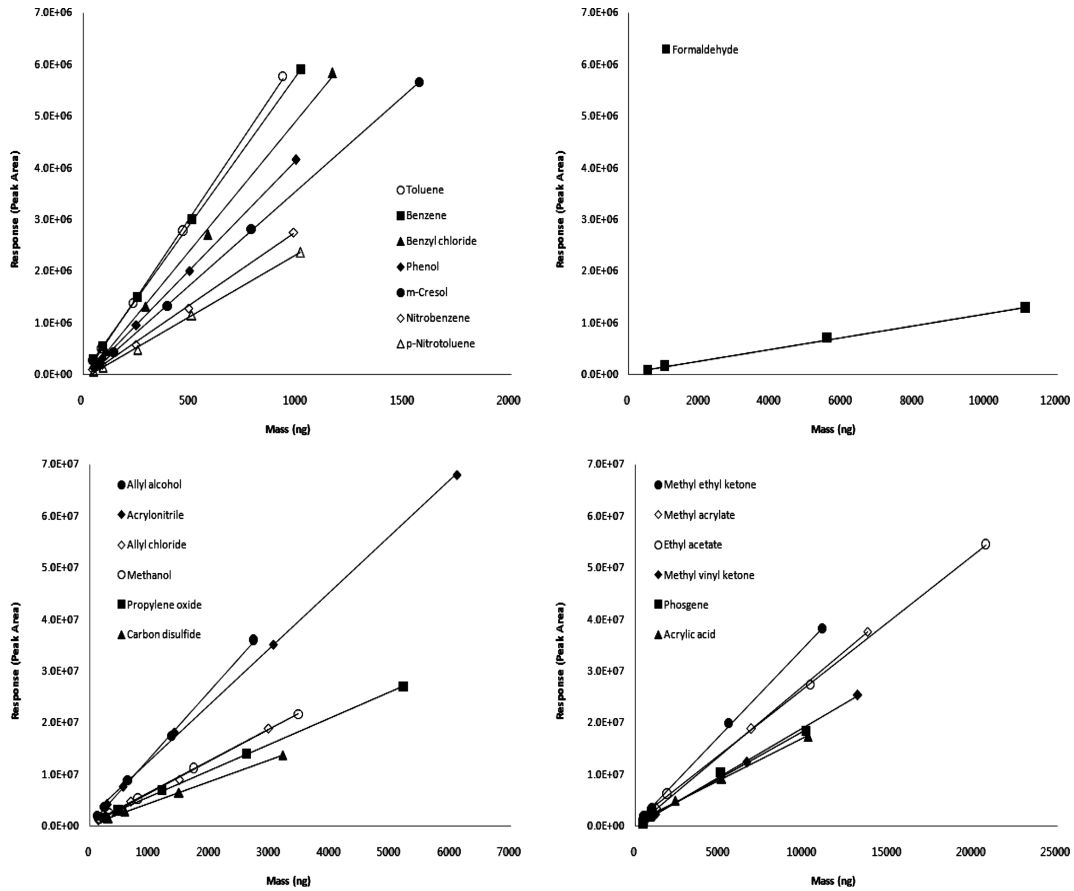


Fig. 1. Calibration curve for 20 APSs by GC/MS.

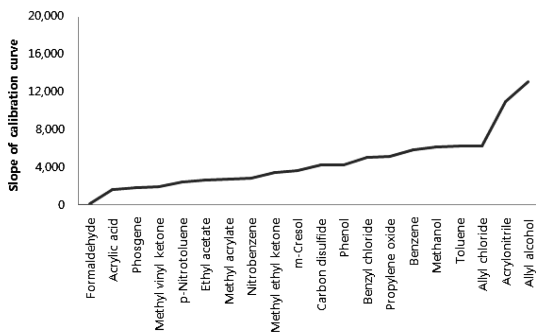


Fig. 2. Slopes of calibration curve for 20 APSs by GC/MS.

상대적인 감도가 낮은 것을 알 수 있다. 반면, 알릴알코올(allyl alcohol)의 기울기는 가장 큰 값(12,999)으로 상대적인 감도가 가장 큰 것을 알 수 있다(Fig. 2).

검량선 절편 값(constant)은 아크릴로나이트릴(acrylonitrile)의 값이 1,694,910으로 다른 물질에 비해

서 상대적으로 높았다. 아크릴로나이트릴(acrylonitrile)의 중복표준용액 분석의 level 2~5번 편차가 3%, 3%, 6%, 2%로 양호한 결과를 보인 반면, 질량이 낮은 level 1번 용액은 12%로 상대적으로 큰 편차를 보였다. 또한, level 3번 표준용액이 상대적으로 높은 감도(response)를 보였기 때문에 절편 값이 양의 방향으로 일부 편향된 것으로 판단된다.

20 개 물질 이외에도 노말-부틸아민(n-butyl amine), 에틸렌디아민(ethylene diamine), 트리에틸아민(triethyl amine)을 GC/MS로 검량선을 작성한 결과 결정계수가 0.987(a=4,143, b=(-)1,288,447), 0.958(a=1,376, b=(-)73,138), 0.988(a=32,984, b=2,128,813)로 상대적으로 낮게 나타났다. 이러한 현상은 이들 물질들이 현재 GC 조건에서 피크 끌림 현상을 보이고, 중복표준용액 분석 편차가 평균 30%정도로 높게 나타났기 때문인 것으로 판단된다. 향후 이들 물질들에 대해서는 추가적인 분석 조건 확립이 필요할 것으로 판단된다.

아크릴산(acrylic acid), 아크릴로니트릴(acrylonitrile), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 산화프로필렌(propylene oxide)에서 level 1의 response 값이 검량 추세선에서 일부 벗어나고 상대적으로 높은 절편 값을 보여주었다. 이는 검량선 그래프에 보이는 바와 같이 level 2 또는 level 3 포인트가 추세선에서 일부 양의 방향으로 벗어나면서 절편이 양의 방향으로 편향되었기 때문에 질량이 가장 낮은 level 1 포인트가 검량 추세선에서 벗어나 보이는 것으로 판단된다. 또한 에틸아세테이트(ethyl acetate)의 중복표준용액 분석 결과 약 25%의 큰 편차를 보였고, 아크릴산(acrylic acid)은 level 5가 26.1% 편차, level 1이 17.9% 편차를 보였다. 아크릴로니트릴(acrylonitrile)은 level 1이 11.9% 편차, 산화프로필렌(propylene oxide)은 level 2가 10.8% 편차를 보이면서 추세선에 영향을 미친 것으로 판단된다.

끓는점이  $-13.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와  $-23.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 매우 낮은 염화비닐(vinyl chloride)과 염화메틸(methyl chloride)은 기체 상태로 주입하였고, 결정계수는  $0.999(a=16,037, b=2,087)$ 와  $0.999(a=17,109, b=(-)17,570)$ 로 확인되었다.

아크롤레인(acrolein), 삼염화인(phosphorus trichloride), 옥시염화인(phosphorus oxychloride), 포름산(formic acid), 아크릴일 클로라이드(acrylyl chloride), 니트로메탄(Nitromethane)은 GC/MS를 이용하여 정성적으로 분석 가능한 것으로 보고되었으나(노혜란 등, 2012), 본 연구에서는 시약을 확보하지 못해 정량실험을 수행하지 못하였다. 향후 추가적으로 표준시약을 확보한 후 GC/MS를 이용한 정량분석 확인을 추진할 계획이다.

#### 4. 결 론

본 연구는 유해화학물질관리법에 지정되어 있는 사고대비물질에 대한 실험실적인 분석방법을 정립하기 위한 것으로, 특히 GC/MS를 이용하여 동일한 조건에서 정량방법 연구를 수행하였다. 69종 사고대비물질 중 산화프로필렌(propylene oxide) 등 21개 물질에 대한 GC/MS 정량 분석 결과 결정계수( $r^2$ ) 0.998 이상을 보였고, 포스겐(phosgene)의 결정계수는 0.994, 노말부틸아민(n-butyl amine) 외 1종은 0.987, 에틸렌디아

민(ethylene diamine)은 0.958의 결정계수를 보였다. 동일한 GC/MS 분석 조건으로 총 25종에 대하여 정량이 가능하였다. 본 연구결과는 화학사고 사후 환경영향 조사를 위한 정량분석에 도움이 될 것으로 판단된다. 향후 GC/MS를 이용한 추가적인 정량적 분석방법에 대한 연구가 필요하며, 사고대비물질 이외에 화학작용제(CWAs)에 대한 체계적인 연구도 추진되어야 한다. 또한, GC/MS 이외의 가스상, 액상, 고상 물질들에 대한 정성적 또는 정량적 분석 연구가 지속적으로 수행되어야 한다.

#### 참고문헌

1. 환경부 유해화학물질관리법 (2010).
2. 환경부, 사고대비물질 영업자 관리 및 취급시설 기준 연구 (2010).
3. 노혜란, 이진선, 김정민, 김기준, 석광설, 한국환경분석학회지, **15**(1), 27-34 (2012).
4. EPA ORD NHSRC(a), Rapid screening and preliminary identification techniques and methods, EPA/600/R-10/090 (2010).
5. EPA ORD NHSRC(b), Sample collection information document, EPA/600/R-09/074 (2010).
6. Ch. E. Kientz, *J. Chromatogr. A*, **814**, 1-23 (1998).
7. G. L. Kimm, G. L. Hook and P. A. Smith, *J. Chromatogr. A*, **971**, 185-191 (2002).
8. E. W. J. Hooijschuur, C. E. Kientz and U. A. Th. Brinkman, *J. Chromatogr. A*, **982**, 177-200 (2002).
9. P. A. Smith, C. J. Lepage, M. Lukacs, N. Martin, A. Shufutinsky and P. B. Savage, *Int. J. Mass Spectro.*, **295**(3), 113-118 (2010).
10. J. R. Hancock, C. R. Jackson Lepage, C. L. Chenier, D. S. W. Froese and M. J. Lukacs, On-Site Chemical Warfare Agent Identification, Defence R&D Canada. (2007).
11. U. S. Department of Labor, OSHA Analytical Methods.
12. U. S. Department of Healty and Human Services (US DHHS), NIOSH Manual of Analytical Methods (1994).