

화학사고 초기대응자를 위한 검지관식 탐지장비의 반응성 연구

The chemical reactivity of detecting tube detection equipment for incident responder

Seung-young Ahn^{a1}, JungMin Kim^{*}, Sungbum Kim^{a2}, KwangSoo Chun^{a3}, Jin-Seon Lee^{a4}, Choonhwa Park^{a5}

^a Accident Response Coordination Division, National Institute of Chemical Safety, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Republic of Korea

ABSTRACT

Chemical accidents are the cause of the accident site during the initial responders to quickly and easily see materials and concentration method for the U.S. Environmental Protection Agency(EPA) is widely used in the initial response team direct reading detection equipment used. Ministry of the tubular gas detection equipment to detect direct reading detection equipment used in the event of an accident scene, and shell-and-tube gas detector for rapid detection and identification and precise analysis of causative pollutants before about strategically can identify the quantitative and qualitative useful equipment. However, those who initially respond to the scene of a direct reading detection equipment and a simple lack of understanding of how to use the numbers only because of the way you want to check the accuracy of detection results have been raising questions about the increase . The scene of the accident in order to obtain an accurate detection results used in this paper, the Ministry of Environment of gas detectors detect tubular Kitagawa and Draeger detector tube to check the reactivity of the material on-site detection of early response of those who were to raise the accuracy of the results.

KEYWORDS

Direct reading
detection equipment
Detector tube
Kitagawa
Draeger
Chemical accidents

화학사고 발생 시 현장 초기대응자들은 사고 원인물질과 농도를 신속하고 손쉽게 확인하기 위한 방식으로, 미국 환경청(EPA) 초기대응팀에서도 널리 사용하고 있는 직독식 탐지장비를 이용하고 있다. 환경부에서는 검지관식 가스 탐지장비를 직독식 탐지장비로 이용하여 사고 발생 시 현장에서 이용하고 있고, 검지관식 가스탐지기는 신속한 원인 물질 확인과 정밀한 분석 전에 전략적으로 대략적인 오염물질의 정량과 정성을 확인할 수 있는 유용한 장비이다. 그러나 현장 초기대응자들의 직독식 탐지장비의 사용방법에 대한 이해 부족과 단순 수치로만 확인하려는 방식으로 인해 탐지결과와 정확성에 대한 의문점을 늘 제기해 왔다. 본 논문에서는 사고 현장에서 정확한 탐지 결과를 얻기 위해 환경부에서 사용하고 있는 검지관식 가스탐지기인 Kitagawa와 Draeger 탐지기의 물질 반응성을 확인하여 초기 대응자들의 현장 탐지결과와 정확성을 높이고자 하였다.

직독식 탐지장비
검지관
Kitagawa
Draeger
화학사고

© 2014 Korea Society of Disaster Information All rights reserved

* Corresponding author. Tel. 82-32-560-7234. Fax. 82-32-568-2040.
Email. kim840811@naver.com

- 1 Tel. 82-42-605-7033 Email. since771220@korea.kr
- 2 Tel. 82-42-605-7032 Email. bumking@korea.kr
- 3 Tel. 82-42-605-7031 Email. chunks71@korea.kr
- 4 Tel. 82-32-560-7246 Email. own0211@gmail.kr
- 5 Tel. 82-42-605-7020 Email. ch51245@korea.kr

ARTICLE HISTORY

Received Feb. 13, 2014
Revised Feb. 21, 2014
Accepted Mar. 19, 2014

1. 서론

2012년 구미 불산 누출사고 이후 화학사고 건수는 지속적으로 늘어나고 있고, 환경부에서 2012년 10월 이전과 이후를 비교한 화학사고 발생현황을 살펴보면, 2012년 3월부터 9월까지 6개월간 접수된 사고건수는 7건인데 비해 2012년 10월 이후 약 6개월 동안 접수된 사고건수는 20건이나 된다. 이는 사고가 발생하면 숨기기에 급급했던 예전과는 달리 사고의 위험성을 인지하고, 사고가 발생하면 주민이나 회사 관계자들이 적극적인 신고 때문에 판단된다. 또한 접수된 사고건수가 늘어나는 만큼 초기대응자들의 사고현장으로 출동건수도 많아지고 있고, 현장에서는 초기대응자들에게 보다 정확하고, 신속한 정보를 원하고 있다.

2. 연구 목적

환경부는 화학사고 지원부처로서 전국 7개의 유역(지방)환경청과 각 지역의 대표산단에 위치한 정부합동방재센터에 환경팀을 두고, 관할 지역에서 화학사고 발생시 현장에 출동하여 사고원인 물질 탐지와 사고현황을 모니터링 하도록 되어 있다. 구미 불산 누출사고와 같이 국가적인 화학사고가 발생하였을 때에는 환경부 화학물질안전원에서 현장에 출동하여 전문가적인 조언과 현장상황 실태를 조사하고 있다. 이때, 사고현장에 출동하는 초기대응자들은 사고현장에서 사고원인 물질을 신속하게 확인하기 위한 직독식 탐지장비를 이용하고 있으며, 환경부 유역(지방)환경청 대응자들에게는 다양한 종류의 직독식 검지관 가스 탐지기 중에서 Kitagawa, Drager의 검지관의 가스탐지기를 제공하여 이를 이용하여 사고현장에서 초기 대응을 하도록 하고 있다. 그러나 담당자들의 잦은 인사이동과 검지관식 가스탐지기의 특성과 정확한 장비운영 방식을 이해하지 못해 탐지결과의 정확성에 대해 의문점을 제시하는 경우가 발생하기도 한다. 따라서 이를 방지하기 위해 검지관식 가스 탐지기의 탐지 반응원리와 물질에 대한 반응성을 확인하여 현장 초기대응자들이 현장대응시 적극적으로 활용하고자 하였다.

3. 연구 내용 및 방법



3.1 검지관식 가스탐지기의 원리 및 특성

검지관이란 가는 유리관 속에 가스 검지제를 충전하여 양 끝을 녹여 막은 것이다. 이를 사용할 때는 양 끝을 절단하여 검지관 펌프를 이용하여 관의 한쪽으로부터 관의 내부로 가스가 흡입되고, 가스체의 성분이 검지제와 즉시 반응하여 색이 변하는 것을 이용하여 가스 중의 유해성분 검출 및 유해성분의 농도를 탐지한다.

검지관의 일반적인 특징은 재현성이 높고, 조작이 간단하며, sampling과 동시에 측정결과를 알 수 있다는 것이다. 또한 소형경량으로 어디든지 쉽게 이동이 가능하며, 시약의 조합·분석기구의 조정이 불필요하여 쉽게 이용할 수 있다.

환경부에서 화학사고시 초기대응자들이 이용하고 있는 Kitagawa, Drager를 이용하여 사고다발물질의 반응을 확인하고, 각각의 검지관식 가스 탐지기의 특성, 분석시간 및 분석적용 범위를 구분하여 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Kitagawa and Drager feature comparison of detection equipment

Division	Equipment	Characteristics	Remarks
Kitagawa		<ul style="list-style-type: none"> ○ Applied Technology : Discoloration of chemicals ○ Point <ul style="list-style-type: none"> - Detection of atmospheric pollutants - Check the concentration - Dedicated by the detector tube and disposable materials - substances requiring preparation for accidents 39 kinds 69 kinds of measurable 	Quantitative / qualitative confirmation
Drager		<ul style="list-style-type: none"> ○ Applied Technology : Discoloration of chemical ○ Point <ul style="list-style-type: none"> - Detection of atmospheric pollutants - Check the concentration - Dedicated by the detector tube and disposable materials - substances requiring preparation for accidents 30 kinds 69 kinds of measurable 	Quantitative / qualitative confirmation

※ provenance : Drager-Tubes & CMS-Handbook, Kitagawa Gas Detector Tube System Handbook

3.1.1. 사고대비물질의 검지관식 가스탐지기의 Libraries

Table 2는 각 물질의 검출한계 및 대상물질을 정리한 것이며, 검출한계 표시는 각 제조사에서 제공하는 농도단위로 표시하였다. 사고대비물질 중 Kitagawa 검지관으로 탐지가 가능한 물질은 39종이고, Drager 검지관으로 탐지 가능한 물질은 30종이다.

Table 2. Shell-and-tube gas detector detects the library

NO.	Kitagawa tube (Quantitative range)	Drager tube (Quantitative range)
1	Allyl chloride (10~500 ppm)	Formaldehyde (2~40 ppm)
2	Formic acid (1~50 ppm)	Hydrogen cyanide (2~150 ppm)
3	Benzene (5~200 ppm)	Formic acid (1~15 ppm)
4	Methylamine (1~20 ppm)	Chlorine dioxide (0.25~1 ppm)
5	Hydrogen cyanide (0.5~100 ppm)	Benzene (5~50 ppm)
6	Carbon disulfide (30~500 ppm)	Vinyl chloride (0.5~30 ppm)
7	Trimethylamine (1~20 ppm)	Carbon disulfide (0.1~10 mg/L)
8	Propylene oxide (0.05~5 %)	Acrylonitrile (0.5~20 ppm)
9	Methyl ethyl ketone (20~1500 ppm)	Phenol (1~20 ppm)
10	Acetic acid (1~50 ppm)	Cyanogen chloride (0.25~5 ppm)
11	Acrolein (0.005~1.8%)	Triethylamine (5~60 ppm)
12	Acrylonitrile (0.2~20 ppm)	Ethyl acetate (200~3,000 ppm)
13	Allyl alcohol (20~500 ppm)	Hydrogen fluoride (0.5~90 ppm)
14	Ethyl acetate (10~1000 ppm)	Ammonia (5~700 ppm)
15	Hydrogen chloride (20~1200 ppm)	Sulfuric acid (1~5 ppm)
16	Hydrogen fluoride (0.17~30 ppm)	Nitric acid (1~50 ppm)
17	Ammonia (5~260 ppm)	Fluorine (0.1~2 ppm)
18	Sulfuric acid (0.5~5 mg/m ³)	Chlorine (50~500 ppm)
19	Nitric acid (1~20 ppm)	Hydrogen Sulfide (1~200 ppm)
20	Chlorine (1~40 ppm)	Arsine (0.05~3 ppm)
21	Hydrogen sulfide (1~60 ppm)	Phosphine (1~100 ppm)
22	Arsine (0.05~2 ppm)	Carbon monoxide (10~3,000 ppm)
23	Phosphine (0.25~20 ppm)	Hydrogen chloride (1~10 ppm)
24	Chlorine dioxide (1~20 ppm)	Ethylene oxide (1~15 ppm)
25	Diborane (0.02~5 ppm)	Hydrogen peroxide (0.1~3 ppm)
26	Benzyl-chloride (0.05~20 ppm)	Methanol (25~5,000 ppm)
27	N-butylamine (1~20 ppm)	Methyl acrylate (5~200 ppm)
28	Carbon monoxide (5~1,000 ppm)	Nitric oxide (20~250 ppm)
29	Ethylene oxide (50~2,600 ppm)	Phosgene (0.25~5 ppm)
30	Formaldehyde (1~35 ppm)	Toluene (5~300 ppm)
31	Hydrogen peroxide (0.5~10 ppm)	-
32	Methanol (100~3,000 ppm)	-
33	Methyl acrylate (2~60 ppm)	-
34	Nitric oxide (20~250 ppm)	-
35	Phenol (0.5~25 ppm)	-
36	Phosgene (0.1~20 ppm)	-
37	Toluene (10~500 ppm)	-
38	Trimethylamine (1~20 ppm)	-
39	Vinyl chloride (0.1~12 ppm)	-

※ provenance : Drager-Tubes & CMS-Handbook, Kitagawa Gas Detector Tube System Handbook

3.1.2. Kitagawa 검지관식 가스탐지기

Kitagawa 검지관은 일본의 KOMYO RIKAGAKU KOGYO K.K.사에서 개발한 것으로, 대상가스로는 약 200종류, 형식별로는 300종류 이상의 검지관을 개발하여 판매하고 있다. 환경부에서 지정하고 있는 사고대비물질중 39종이 Kitagawa 검지관을 이용하여 탐지할 수 있고, 검지관마다 운영온도와 습도가 정해져 있으며, 현장상황에 따라 결과

값을 보정할 수 있도록 보정값이 주어지기도 한다. 또한 가스상태의 물질만 측정할 수 있으며, 일회성으로 한 가지 물질만 측정이 가능하다. 사용방법은 검지관의 양끝을 검지관 펌프에 부착되어 있는 팁커터를 이용하여 유리관을 잘라낸 다음 검지관의 화살표방향이 펌프쪽으로 가도록 삽입한다. 핸들의 적색선과 펌프의 적색선을 맞추어 끝까지 당긴 후 탐지하고자 하는 물질에 근접하게 하여 물질을 채취한다. 일정시간동안 탐지물질을 채취하여 빨간색 지시계로 채취의 종료를 확인한다. 채취 후 핸들을 오른쪽 또는 왼쪽으로 90° 돌리면 Lock상태가 풀린다. 규정량의 샘플 채취가 종료되면 펌프에서 검지관을 제거하고, 탐지하기 전의 검지관과 색을 비교하여 확인한다.

3.1.3. Drager 검지관식 가스탐지기

Drager 검지관은 독일의 Drager사에서 개발한 것으로, 대상가스로는 약 100종류, 형식별로는 150종류 이상의 검지관을 개발하여 판매하고 있다. 환경부에서 지정하고 있는 사고대비물질중 30종이 Drager의 검지관을 이용하여 탐지할 수 있고, 검지관마다 운영온도와 습도가 정해져 있다. Kitagawa의 검지관보다 굵고 짧은 검지관을 사용한다. 사용방법은 탐지킷에 들어있는 도구를 이용하여 펌프의 측정 버튼을 “0”으로 맞춘다. 검지관의 끝을 커터의 구멍에 삽입하여 2~3회 돌린 다음 지렛대의 원리를 이용하여 “뚝”소리가 나도록 양쪽을 절단한다. 절단한 검지관의 화살표를 확인하여 펌프에 삽입 후 해당 검지관의 펌프수를 확인하고 펌핑한다. 정량의 샘플 채취가 종료되면 펌프에서 검지관을 제거하고 탐지하기전의 검지관과 비교하여 색 변화를 확인한다.

3.2 검지관 반응성 확인

3.2.1. 검지제 특성

검지관의 주요 특성은 검지제와 가스의 반응에 의해 색이 변화하고, 이를 확인하여 물질의 유무를 판단한다는 것이다. 각 브랜드에서 검지관에 관한 설명을 확인해 보면 검지관마다 측정할 수 있는 다른 가스가 나와 있다. 이 물질들을 비교해 보면 비슷한 작용기를 가지고 있는 물질이라는 것을 확인할 수 있다. 이를 보다 정확히 확인하기 위해 사고대비물질 중 불화수소산, 암모니아, 염산, 과산화수소 검지관을 확인하여 그와 같은 화학물질군에 속하는 물질을 검지관에 반응시켜 검지관의 반응정도를 확인하였다.

3.2.2. 반응물질 선정

불산과 암모니아, 염화수소, 과산화수소는 환경부에서 사고 다발물질 중 지정하고 관리하고 있는 사고대비물질에 속하는 물질들이고, 또한 유통량을 확인해 보면 상위권에 있으며, 화학공정에서 많이 사용되고 있는 물질들이다. 각 물질들의 특성은 Table 3에 정리하였다.

Table 3. Selected priority substances accident

NO.	Material group	Formula	CAS NO.	MW	Phase	Color
1	Hydrogen fluoride	HF	7664-39-3	20.01	기체/액체	무색
2	Ammonia	NH3	7664-41-7	17.03	기체	무색
3	Hydrochloric acid	HCl	7647-01-0	36.46	기체/액체	무색
4	Hydrogen peroxide	H2O2	7722-84-1	34.01	액체	무색

※ provenance : National Institute of Environmental Research “KEY INFO GUIDE”

3.2.3. 선정 반응물질의 특성

3.2.3.1. 불화수소산

불화수소산(hydrogen fluoride)은 유독물이고, 사고대비물질에 속하는 물질로서 알루미늄 광택제, 금속 및 구조물의 세정에 많이 이용하고 있으며, 흡입시 호흡기 자극, 화상, 기침 등 인체 노출시 유해성을 가지고 있다. 또한 불화수소산은 화학물질군 중 무기 비산화성 산류에 속하며, 사고대비물질 중 이와 같은 화학물질군에 속하는 물질은 염

산이 있다. 본 연구에서는 유사한 산의 성질을 가지고 있는 폼산과 아크릴산에 대해서도 실험하였다.

3.2.3.2. 암모니아

유독물이고, 사고대비물질에 속하는 물질이며, 냉매제로서 화학산업에 많이 이용되고 있다. 흡입시 불화수소산과 마찬가지로 호흡기 자극, 화상, 호흡곤란 등 인체노출 유해성을 가지고 있다. 화학물질군은 염기류에 속하며, 사고대비물질 중 이와 같은 화학물질군에 속하는 물질로는 에틸렌디아민이 속한다.

3.2.3.3. 염산

유독물과 사고대비물질에 속하며, 부식성이 강해 반도체 공정이나 금속의 세정에 많이 사용하는 물질이고, 삼키면 구강, 인후, 식도 및 소화관에 즉각적인 통증과 화상을 입을 수 있다. 또한 눈과 피부 접촉시 심한 화상을 일으키며, 화학물질군은 비가연성 산류에 속하고, 그자체로 타지는 않지만 가열시 분해하여 부식성 또는 독성물질을 생성하는 매우 유해한 물질이다.

3.2.3.4. 과산화수소

하이옥실이라고도 부르며, 낮은 온도에서는 결정형 고체로 무색 투명한 색상을 보이고, 에테르나 알코올에 용해되며, 마찰이나 열 또는 오염으로 인하여 폭발할 수 있는 매우 자극성 있는 물질로 유독물로, 사고대비물질로 지정하여 특별 관리하고 있는 산화성 물질이다.

4. 연구결과 및 고찰

4.1. 검지관 반응 확인

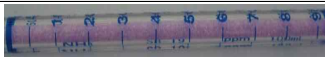
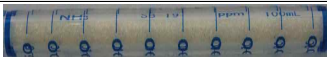
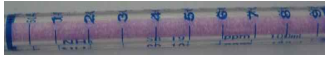
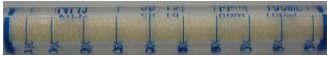






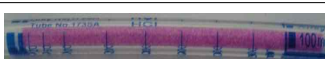





검지관의 반응결과를 확인해 보면 검지계의 특성에 따라 가스가 같은 작용제를 가지고 있다면 같은 색 변화가 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, 불화수소산과 암모니아의 검지관의 반응결과를 Table 4 및 Table 5와 같다.

Table 4. Incident priority substances (Drager tube)

Name of equipment	Material group	Materials	Color change before	After the color change
Drager	Ammonia	Ammonia		
		Ethylene diamine		
	Hydrogen fluoride	Hydrogen fluoride		
		Nitric acid		
		Hydrochloric acid		
	Hydrochloric acid	Hydrochloric acid		
		Formic acid		
	Hydrogen peroxide	Hydrogen peroxide		
		Chlorine		

※ provenance : Drager-Tubes & CMS-Handbook, Kitagawa Gas Detector Tube System Handbook

Table 5. Incident priority substances (Kitagawa tube)

Name of equipment	Material group	Materials	Color change before	After the color change
Kitagawa	Ammonia	ammonia		
		Ethylene diamine		
	Hydrogen fluoride	Hydrogen fluoride		
		Nitric acid		
		Hydrochloric acid		
	Hydrochloric acid	Hydrochloric acid		
		Hydrogen fluoride		
	Hydrogen peroxide	Hydrogen peroxide		

※ provenance : Drager-Tubes & CMS-Handbook, Kitagawa Gas Detector Tube System Handbook

4.1.1. 사고다발 선정 물질의 검지제 변색

4.1.1.1. Drager tube

암모니아 검지관은 짙은 초록색으로, 에틸렌디아민은 남색이 섞인 초록색으로 변색되었다. 불산 검지관은 불산과, 질산, 염산에서 미약하게 다른 색 변화가 확인되었고, 염산 검지관은 염산은 노란색으로 변색되었고, 폼산은 전혀 다른주황색으로 변색되었으며 과산화수소 경우 염소와 동일한 갈색으로 변색되었다.

4.1.1.2. Kitagawa tube

암모니아 검지관은 암모니아와 아틸렌디아민에서 같은 색 변화가 확인되었고, 불산 검지관에서는 색의 농도 차이가 발생하였으며, 물질마다 색의 차이가 발생한 것은 각 물질과 검지제의 반응에서 나타나는 차이 때문일 것이다. 또한, 염산검지관은 불산 측정에서 연한 주황색으로 변색되었으며, 과산화수소 검지관은 연한 노란색으로 변색되었다. 이와 같이 동일한 작용기를 가지고 있지만 다른 분자구조식을 가지고 있으므로, 검지제와 똑같은 반응할 수 없을 것이다. 이러한 결과를 통해 하나의 검지관에서 다른 물질도 반응을 일으킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

5. 결론

본 논문에서는 현재 미국, 영국, 독일, 일본 등 많은 국가의 화학사고 초기대응자들이 탐지·식별에 널리 사용하고 있는 검지관의 종류와 특징을 이해하고, 검지관의 검지제의 특성에 따라 검지제의 색상의 변화를 통해 물질을 탐지할 수 있는 탐지장비이며, 검지제의 특성과 농도에 따라 색 변화가 바뀌어 정량값을 정확히 파악하는 것이 매우 중요하다고 하겠다. 검지제의 특성에 따라 다양한 물질이 탐지 될 수 있다는 것을 인지하고 현장에서 검지관을 사용할 때에는 반드시 다른 탐지장비 및 분석기기와 교차하여 탐지 및 분석에 이용되어야 한다. 물질 탐지시 항상 다른 물질이 탐지 될 수 있다는 생각을 가지고 탐지 및 측정이 이루어져야 하며, 정확한 탐지가 될 수 있도록 다양한 물질에 대한 탐지가 이루어져 많은 정보를 가지고 후후 현장에서 사용 가능하도록 지속적인 연구가 이루어져야 한다.

본 연구에서는 화학사고 현장에서 초기대응자들이 사용하기 간편한 검지관식 탐지장비를 사용할 때 검지관의 특성을 확인하여 정확한 탐지를 할 수 있도록 탐지기법을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 국내에 꾸준히 증가하고 있는 화학사고를 검토하여 현장탐지의 중요성을 확인하였고, 초기대응자에게 필요한 검지제의 변색으로 인한 직독식 검지관 기법의 정확화 활용방법을 확인할 수 있게 되었다.

(2) 환경부에서 지정하고 특별관리하고 있는 사고대비물질 69종 중 검지관으로 탐지가 가능한 최대물질이 41종이라는 것을 확인할 수 있었다.

(3) Drager검지관과 Kitagawa검지관은 서로 다른 사용법과 탐지 가능한 물질의 종류와 정량범위를 확인하여 활용도를 높이고자 하였다.

(4) 각 검지제에서 동일하게 반응한 검지관이 색 농도 차이와 범위로 볼 때 정량값이 다르다는 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

(5) 상이한 두 물질이 동일한 작용기를 가지고 있더라도 물질별 서로 다른 분자식을 가지고 있으므로, 한 검지제에서 여러 색상의 변화를 일으킬 수 있다는 것을 확인하였다.

(6) 색상변화와 반응물질은 실험실에서 하나의 검지관에 단일물질을 탐지하였을 때 얻은 결과를 반영한 것으로, 현장 탐지 시 현장 조건에 따라 상이하게 반응할 수 있다는 것을 확인하였다.

References

Drager-Tubes & CMS-Handbook 16th edition, Drager safety AG & CO 2011

Kitagawa Gas Detector Tube System Handbook, Komyo Rikagaku Kogyo k.k 2006

Environmental Health Division, National Institute of Environmental Research Chemical Safety Management Center
"Detection equipment on-site analysis and standard operating procedures(2012.12)" pp1-84

National Institute of Environmental Research Contrast material accidents KEY INFO GUIDE 2012YEAR Revision,
pp1-176

National Institute of Environmental Research 2012 EMERGENCY RESPONSE GYIDEBOOK, pp.1-607

National Institute of Environmental Research Chemical Accidents direct reading detection equipment for first responders who Kits, pp.1-175

Ministry of Environment·NIER Identification information for on-site materials first responders who guide 2006,
PP1-120

NIOSH Pocket Guide to Chemical Haxards NIOSH Publication NO.2005-151