

화학방 보호의 성능평가를 위한 무선 실시간 가스 검출기 개발

가 등 하^{*,1)}

¹⁾ 국방과학연구소 제4기술연구본부

Development of Wireless Real-Time Gas Detector System for Chemical Protection Performance Test of Personal Protective Equipment

Dong-Ha Kah^{*,1)}

¹⁾ *The 4th Research and Development Institute, Agency for Defense Development, Korea*

(Received 17 March 2020 / Revised 11 May 2020 / Accepted 22 May 2020)

Abstract

Man-In-Simulant Test(MIST) provides a test method to evaluate chemical protective equipments such as protective garments, gloves, footwear and gas mask. The MIST chamber is built to control concentration of chemical vapor that has a activity space for two persons. Non-toxic methyl-salicylate(MeS) is used to simulate chemical agent vapor. We carried out to measure inward leakage MeS vapors by using passive adsorbent dosimeter(PAD) which are placed on the skin at specific locations of the body while man is activity according to the standard procedure in MIST chamber. But more time is required for PADs and there is concern of contamination in PADs by recovering after experiment. Therefore detector for measuring in real time is necessary. In order to analyze in real time the contamination of the personal protective equipment inside the chemical environment, we have developed a wireless real-time gas detector. The detector consists of 8 gas-sensors and 1 control-board. The control-board includes a CPU for processing a signal, a power supply unit for biasing the sensor and Bluetooth-chipset for transmission of signals to external PC. All signals from gas-sensors are converted into digital signals simultaneously in the control-board. These digital signals are stored in external PC via Bluetooth wireless communication. The experiment is performed by using protective equipment worn on manikin. The detector is mounted inside protective equipment which is capable of providing a real-time monitoring inward leakage MeS vapor. Developed detector is demonstrated the feasibility as real-time detector for MIST.

Key Words : Chemical Agent(화학작용제), Man-In-Simulant-Test(화학방보호의체계시험), Gas Detector(가스검출기)

* Corresponding author, E-mail: dhkah@add.re.kr

Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

1. 서론

극소량의 피부접촉과 호흡만으로도 생명에 치명적인 위협이 되는 화학무기 오염 속에서 개인을 보호할 수 있는 무기체계를 개인보호체계라고 한다. 화생방 보호의, 방독면이 대표적인 개인보호체계이다. 개인보호체계의 방호 성능평가는 시편 수준으로 단위 구성품에 대한 성능평가와 모든 개인 보호체계를 착용 후 오염 환경에서 종합적인 보호성능을 평가하는 체계 통합 시험법을 구분 할 수 있다. 국방과학연구소에서는 개인보호체계 통합 방어 효과 평가 방법을 개발 하였고 한국인정기구(KOLAS)를 통하여 표준시험법으로 인정 받아 현재까지 유지하고 있다. Man-In-Simulant Test (MIST)는 보호의, 방독면, 덧신, 보호 장갑을 모두 착용 하여 유사화학작용제로 오염된 가스실(MIST chamber)에서 2시간 동안 특정 활동을 한 후 개인 보호체계 내부로 침투한 유사화학작용제량을 측정하여 인체 부위별 위험도를 분석하여 보호성능을 종합적으로 평가하는 체계 통합 시험법이다. Fig. 1은 유사화학작용제로 사용한 Methyl Salicylate(MeS) 가스가 일정농도로 순환하는 MIST 챔버 내에서 개인보호체계를 착용한 두 사람이 시험을 수행하는 사진이다.



Fig. 1. Two person with Personal Protective Equipments in MIST chamber

MIST는 화생방 오염 환경을 모사한 시험시설과 개인보호체계를 투과한 유사화학작용제의 분석기술^[1] 그리고 인체 부위별 민감도를 고려한 보호지수를 산출하는 평가기술^[2]로 구성된다. MIST 시설은 유사화학작용제를 증기화 하고 외부공기와 섞어 MIST chamber로 공급하는 장치, 가스실의 오염 농도 유지를 위한 제어 장치 그리고 개인 보호체계 착용자를 위한 탈의실, 보호의를 통과한 오염 가스량 측정을 위한 흡착샘

플러를 붙이는 준비실, 가스실 활동 후 외부 오염물질 제거를 위한 에어샤워실, 흡착 샘플러 회수실로 구성되어 있다. 각 실은 가스 발생 장치가 있는 곳과 가스실에서의 누출된 가스가 교차 오염되지 않도록 양압식 공조장치가 설치되어 있다.

개인보호체계를 착용 후 가스실에서는 야전 환경에서 있을 법한 동작(팔벌러높이뛰기-앉기-제자리걸기-바닥에 엎드리기-짐 옮기기-사다리 오르기)을 20분씩 6회 반복하여 총 2시간 동안 오염 환경 내에서 동작을 수행한다. 흡착샘플러는 스티커 형태로 몸 전체 24곳에 붙여서 평가를 수행한다^[3]. Fig. 2의 흡착 샘플러는 U.S. Army Natick Soldier Research Development and engineering Center에서 개발된 것으로 직사각형 포켓 모양으로 고밀도 폴리에틸렌을 투과막으로 사용하고 포켓내부 투과막 안쪽에 Tenax TA[®] 흡착재로 충전되어 있다^[4].



흡착샘플러

Fig. 2. Chemical vapor Sampler

시험 후 회수한 24개의 흡착샘플러의 흡착재(Tenax TA[®])만 분리하여 흡착관에 충전 후 자동열탈착기와 가스크로마토그래피 장비를 사용하여 각각의 농도를 측정 한다. 농도정보는 신경작용제와 수포작용제일 경우로 나누어서 구토나 메스꺼움을 느끼게 하는 전신 작용 최소요구 노출량과 피부 홍반을 일으키는 국부 작용 최소요구 노출량으로 계산하여 화생방 개인보호체계의 통합 방어 효과를 평가한다^[2].

흡착샘플러를 이용한 MeS의 침투량 측정법은 상당히 정확하고 유용한 방법이지만 흡착샘플러의 회수와 분석 준비과정에서 흡착재가 오염될 가능성이 있고, 분석을 위하여 많은 시간이 소요된다. 그리고 누적 투과량만 측정할 수 있기 때문에 특정 동작에 따른 실시간 측정이 불가능하다. 그러므로 신체 여러 부위에 가스센서를 부착하고 센서의 신호를 외부에서 수신하는 무선 실시간 가스 검출기 개발이 필요하다. 그리고

이 실시간 측정 기능을 통하여 특정 동작 중 오염원이 침투한 위치도 알 수 있어 정밀한 방호성능 평가를 할 수 있다. 실시간 가스 검출기 개발을 위하여 가스 센서 성능시험과 MIST 챔버 속에서 검출기의 성능평가 및 개인보호체계를 착용한 동작 마네킨을 이용한 실험을 수행하였다.

2. 가스 검출기

2.1 가스센서

보호의 속을 투과하는 화학 가스의 실시간 감지를 위해서는 감도가 좋고 응답속도가 빠른 반도체형 가스 센서의 사용이 필요하다. 산화물 반도체 MOS(Metal-On-Semiconductor) 가스 센서는 일반적으로 SnO₂ 또는 ZnO 등을 감응 물질로 사용하여 화학가스와 상호작용에 따른 전기전도도(저항) 변화를 측정한다. MIST에서 유사화학작용제로 사용하는 MeS 가스를 측정하기 위하여 FIGARO사의 TGS-2600 모델을 사용하였다^[5]. TGS-2600은 SnO₂를 감응물질로 사용하는 MOS 센서로 Fig. 3은 MeS 증기에 대해 여러 센서들의 반응도를 측정한 결과로 반응도가 우수함을 알 수 있다^[6,7].

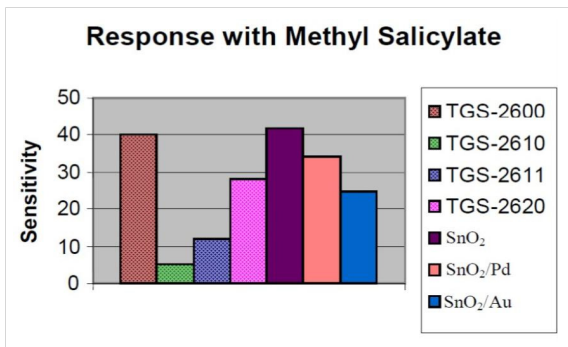


Fig. 3. Response with Methyl salicylate^[7]

2.2 가스센서 특성 평가

MeS 유사화학작용제에 대한 센서의 성능 평가를 위하여 별도 회로기판에 센서와 10 kΩ 표준저항을 직렬연결 후 HP E3614A DC Power Supply를 이용하여 센서에 5 V 전압을 인가하고 신호 측정을 위하여 Keithley 2400 Sourcemeter를 이용하였다. 이 장비는 GPIB통신으로 PC에 연결하여 LABVIEW 프로그램을 이용하여 신호를 저장 하였다. Fig. 4는 유사화학작용

제인 MeS의 일정 농도 환경을 만들기 위한 장치와 소형 시험 챔버 사진이다. 일정한 온도가 유지되는 냉각 서클레이터 속 MeS 액체가 담긴 초자를 넣어서 자연 기화되는 가스는 일정한 농도 값을 갖는 원리를 이용하였다^[8]. 이 초자에 MFC(Mass Flow Controller)에 연결된 순수공기와 섞여서 소형 챔버로 주입한다. 가스 센서는 소형 챔버 내에 장착하고 순수공기 유량과 서클레이터 온도를 통하여 일정 농도를 제어 한 후 MeS 가스에 반응하는 센서 신호를 측정하였다.

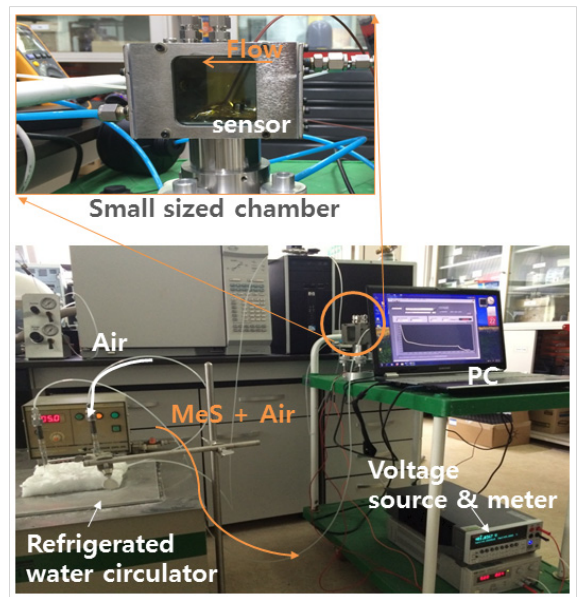


Fig. 4. Experimental set-up for gas sensor

가스 센서의 재현성 확인을 위하여 소형 챔버에 고순도 공기를 50 cc/min 유량으로 배경사건에 대한 기준 전압(pedestal)을 측정 후 MeS 증기를 섞어서 50 cc/min 센서에 노출시켰다. 그 후 챔버 내 잔류 MeS 증기를 제거하기 위해서 공기를 250 cc/min 흘려주고, 다시 일정시간 후 다시 50 cc/min의 공기를 흘려서 기준 전압이 도달하는 주기로 반복 실험을 진행 하였다. Fig. 5는 시험 시간에 따른 출력 전압 값을 기록한 그래프이다. 50 cc/min 유량의 고순도 공기 속에서 출력 전압 값은 1300 mV 수준이며, MeS -8 °C(증기압 농도 약 20 mg/m³) 30 분간 50 cc/min 유량으로 노출시키면 센서의 출력전압은 2300 mV까지 증가함을 보였다. 고순도 공기를 주입함으로써 챔버 내 MeS를 제거할 때 출력전압은 급격히 낮아짐을 확인하였고, 다시 MeS를

주입했을 때 2300 mV 까지 동일한 형태의 피크(peak)를 확인할 수 있었다. 이 실험을 통해, 센서는 MeS에 민감하게 반응하며 신호의 재현성을 확인하였다.

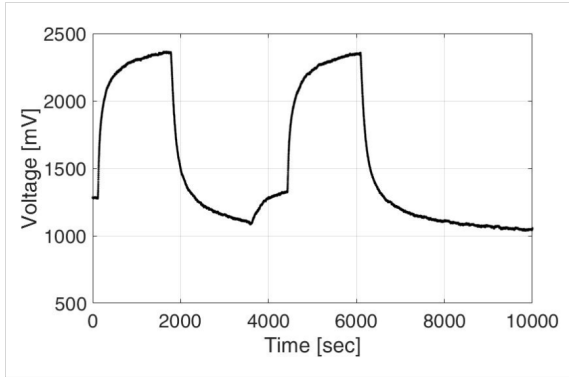


Fig. 5. Response of gas sensor at constant concentration of Methyl salicylate

그리고 MeS의 농도 증가에 따른 센서 신호의 선형성 확인을 위해서 MeS의 온도를 높이면서 농도를 증가시키는 실험을 진행하였다. Fig. 6은 2번의 실험을 통해 MeS 농도가 증가할 때, 센서의 출력 전압을 측정 한 결과 그래프이다. MeS 온도를 각각 0 °C, 10 °C, 20 °C로 유지하면서(증기압 농도 50 ~ 450 mg/m³) 센서의 출력전압을 측정하였다. 농도가 증가하면서 출력 전압 역시 증가함을 확인할 수 있었고, 소형 챔버 내 일정수준으로 MeS의 농도가 유지될 때 신호 역시 유지됨을 확인하였다.

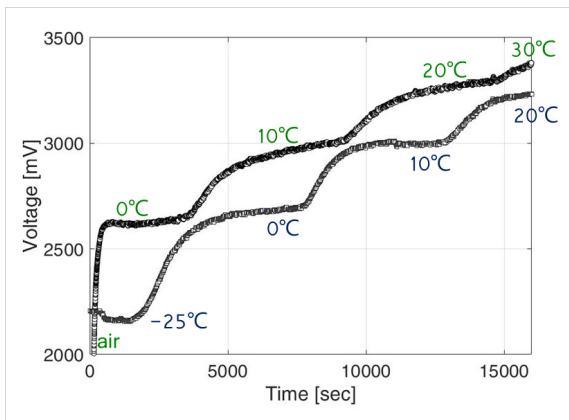


Fig. 6. Response of gas sensor at different concentration of Methyl salicylate

3. 무선 실시간 가스 검출기

3.1 검출기 시스템

MeS 가스에 대한 재현성과 선형성을 평가한 상용 센서를 이용하여 센서의 전압신호를 디지털 신호로 변환 후 무선통신을 통하여 외부에 전송하기 위한 무선 실시간 가스 검출기를 제작하였다. Fig. 7은 8개 센서에 전압을 인가하고 신호 처리와 무선통신을 제어할 수 있는 센서제어보드와 센서를 보호의 내부에 착용한 마네킨 사진이다.

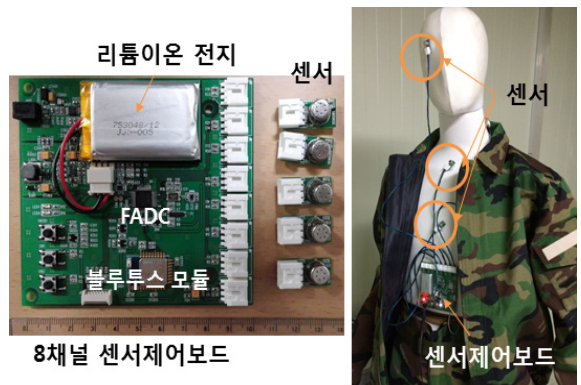


Fig. 7. Sensor control-board and manikin with attaching sensors

센서제어보드는 8개의 센서의 연결이 가능하고 무선통신은 블루투스4.0 BLE(Bluetooth Low Energy)를 사용하여 전력소모를 최소화 하였다. 배터리는 대용량의 리튬 폴리머 전지를 이용하여 총 8개의 센서를 5시간 동안 운용이 가능하다. 신호처리 과정은 Fig. 8에서 상세히 표현하였다. 센서는 임출력 단자를 통해 센서제어보드와 직접 유선으로 연결되어 전원이 인가되고, 가스에 대한 센서의 아날로그 신호는 센서제어보드의 ADC(Analog-to-Digital Converter)에서 디지털 신호로 변환된다. 이 디지털 신호는 무선통신을 이용하여 외부 PC로 전송 및 저장된다. 이 모든 과정은 제어부에 장착된 MCU(Micro Controller Unit)에서 통제되며 외부 PC에서 무선통신을 이용하여 MCU를 제어할 수 있다. MCU는 STMicroelectronics의 ARM Cortex-M3 STM32F103모델을 사용하여서 32 비트 CPU 코어를 사용하고 고속 처리 및 저전력화를 구현하였다.

Fig. 9는 무선 실시간 가스 검출기 사용을 위하여 개발한 소프트웨어의 GUI(Graphic User Interface)이다.

GUI를 통하여 무선연결을 제어하고 센서 신호의 ADC 값과 그래프를 실시간으로 확인 할 수 있다.

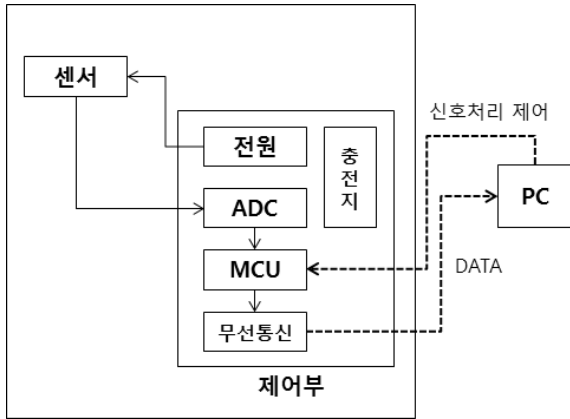


Fig. 8. Schematics of wireless real-time gas detector



Fig. 9. Graphic user interface

3.2 무선 실시간 가스검출기 성능 평가

무선 실시간 가스 검출기의 성능평가를 위하여 MIST 챔버에서 농도변화를 측정하였다. MIST 챔버의 오염 농도는 상용 장비인 Thermo Scientific MIRAN

SapphiRE Potable Ambient Analyzer^[9]를 사용하고 있다. 이 장비는 휴대용 적외선 분광분석기로 공기시료의 적외선 흡수에너지를 흡광도를 측정하여 오염원의 농도를 정량 분석하는 장비이다. 개발한 가스 검출기는 5개의 센서를 연결하여 MIST 챔버 속에서 MeS 농도 상승에 따른 측정값을 적외선 분광기의 측정값과 비교하였다(Fig. 10).

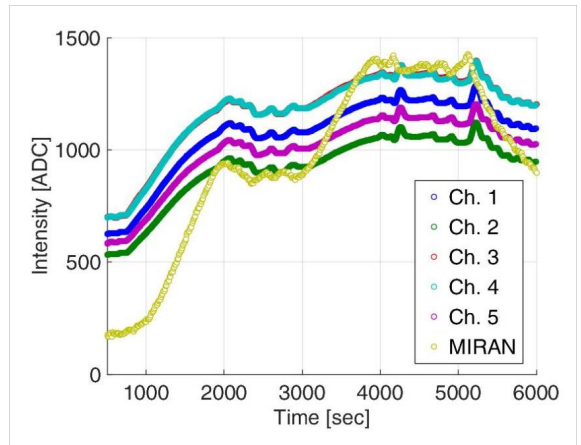


Fig. 10. Comparison of commercial gas monitor (MIRAN) and developing detector signals in MIST chamber as function of concentration of Methyl salicylate

MIST 챔버의 MeS 농도는 2000 ~ 3000 초 구간에서 증기농도를 30 mg/m³을 유지하였고, 4000 ~ 5000 초 구간에서는 50 mg/m³으로 증가된 농도 유지하도록 오염 농도를 설정하였다. 휴대용 분광기(MIRAN)의 결과값(농도)과 무선 실시간 가스 검출기의 측정값(ADC)을 비교하기 위해서 챔버 농도가 50 mg/m³ 일 때, MIRAN의 최고점 값과 무선 실시간 가스 검출기의 Ch. 4의 신호 최고점을 동일하게 규격화 하였다. 가스 검출기 5개 채널의 신호는 농도 증가에 따른 신호 세기가 증가함을 확인 할 수 있었다. 그리고 MIST 챔버의 농도 유지를 위하여 챔버의 배기팬 작동으로 인한 농도 값의 요동부분도 상용 장비인 휴대용 분광기와 유사한 경향을 확인 할 수 있다.

무선실시간 가스 검출기의 활용성 확인을 위하여 MIST 챔버에서 보호의를 착용한 마네킨에 가스 검출기를 부착하여 보호의 내부로 침투하는 MeS를 측정하였다. Fig. 11은 MIST 챔버 속 마네킨 시험 사진은

로 왼쪽 그림은 5개의 센서와 센서제어보드를 장착한 마네킨 사진이고 오른쪽 그림은 MIST 챔버에 위치한 마네킨 사진이다.



Fig. 11. Manikin in MIST chamber

보호의 내부에 4 개의 센서를 부착하고, 결과 비교를 위해 보호의 외부(마네킨 눈 부위) 1개를 부착 하였다. 센서의 장착 부위에 따라서 ADC 세기의 차이를 실시간으로 관측이 가능하였다. Fig. 12는 MeS 20 mg/m³ 농도로 상승 유지 시킨 MIST 챔버에서 측정 시간에 따른 ADC 세기 변화 그래프이다.

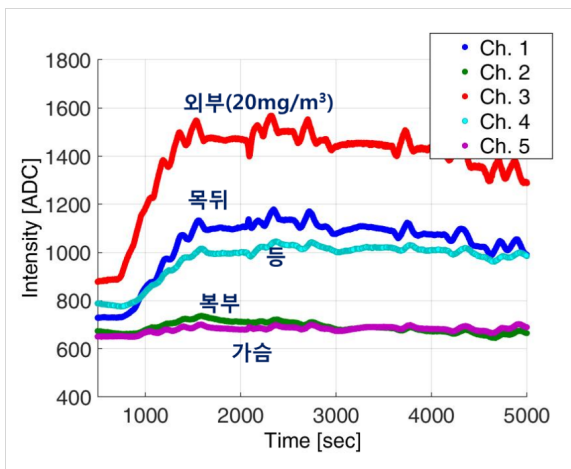


Fig. 12. Signal distributions by sensor position in protective clothing

눈과 같이 완전히 노출된 부분, 방독면 후드를 미착용한 상태에서 목 뒤와 같이 보호의의 취약 부분과 복부와 가슴 같은 보호의 안쪽에서 각각 결과 값이 예측대로 측정 되었다. 등 쪽은 보호의와 마네킨 사이 공간이, 복부와 가슴과 같이 밀착되지 않고, 상대적으로 커서 목뒤로 부터 등과 허리 쪽으로 MeS 증기의 유동이 있었을 것으로 판단된다.

3.3 동작 마네킨을 이용한 가스 침투 평가

화생방 개인보호체계 성능평가를 위하여 움직이는 마네킨을 활용하였다. 캐나다와 네덜란드 연구팀과 영국, 미국에서 움직이는 마네킨을 이용한 시험 사례들이 있다^[10]. 사람마다 키, 몸무게 등 신체가 각각 다르고, 절차서의 동작도 다르게 수행할 수 있다. 그리고 사람을 대상으로 시험을 수행하기 위하여 공용기관생명윤리위원회의 허가가 필요하고 실험 안전을 위한 별도의 절차가 마련되어야 하지만, 움직이는 마네킨을 이용하면 안전에 관한 절차를 간소화할 수 있고 균일한 시험결과 도출에 용이한 점이 있다. 최종적으로 실제 화학작용제를 이용하여 보호의의 체계통합 성능평가를 수행하기 위해서는 동작마네킨을 활용할 수밖에 없다. 국방과학연구소에서는 의류 및 환경 시험분야에서 널리 사용되고 있는 ‘뉴튼 써멀마네킨’을 보유하고 있다^[11]. 마네킨 표면의 발열 기능 및 열 센서를 활용하여 의류의 열 특성을 측정하는 목적으로 많이 사용하지만, 이번 실험에서는 MIST 챔버 속에서, 화생방 보호의를 착용 후 걷고, 앉는 동작을 반복 수행하면서 실시간으로 투과되는 MeS 량을 확인하는 목적으로 마네킨을 사용하였다. Fig. 13은 동작마네킨의 모습으로 오른쪽 사진은 방독면 및 개인보호체계를 모두 착용한 마네킨 사진이다.



Fig. 13. Picture of the thermal manikin system



Fig. 14. Detecting point in protective clothing

무선 실시간 화학가스 검출기 성능 평가를 위해서 센서는 보호의 내부 5 곳에 Fig. 14와 같이 부착하였고, MIST 챔버 입실 전 깨끗한 공기 중에서 신호를 측정하였다. 센서 신호는 550 ~ 800 ADC 사이에 분포하고 있음을 확인하였다.

마네킨의 동작은 4분간 걷기 운동을 시작으로 2분 동안 서기 후 2분 동안 앉기, 다시 2분간 서기 후 4분간 걷기를 4 차례 반복하여 총 40 분간 운동을 수행하였다. Fig. 15는 운동수행 시간 동안 각 부위별 신호를 측정된 결과다. 특정 동작을 수행할 때 특정 부위에서의 높은 신호가 확인 되었다. 이러한 정보는 흡착패드를 붙여서 시험 후 노출 총량을 계산하는 방식으로는 알 수 없는 것으로 실시간 측정 방식의 장점을 보여 준다. Fig. 15의 파란색 곡선은 목 뒤에 부착된 센서의 측정값으로 보호의 보호가 어려운 부분이지만 방독면 후드가 목 뒤 부분 보호를 충분히 하고 있음을 알 수 있고, 청록색과 빨간색 곡선은 각각 배와 허리 부분으로 앉기 동작 시 신호가 크게 변하는 것이 측정되었다. 앉는 동작에서는 보호의 상의와 하의 사이의 틈이 커지고 이곳을 통해서 MeS 증기가 유입되어 신호가 큰 폭으로 증가하며, 배 쪽은 상의가 접히고 틈이 막혀버려서 신호가 감소했음을 유추할 수 있다. 그리고 노출 시간이 길어질수록 신호가 점점 증가하는 추세를 보아 검출기가 잘 작동됨을 알 수 있다. 보호의 내부의 유동과 취약지점 분석에 활용이 가능할 것으로 기대된다.

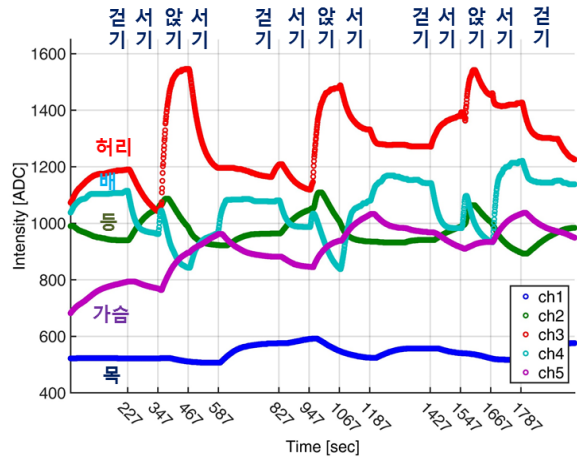


Fig. 15. Signal distributions by the manikin movement

4. 결론

화생방 개인보호체계의 통합 방호 효과 평가를 위해 개인보호체계를 착용한 사람이 직접 유사 화학 작용제 속에서 2시간 동안 야전활동을 모사한 동작을 수행 후 장비의 보호지수를 산출하는 방법을 개발하였다. 개인 보호체계의 시험평가법은 시편 단위 그리고 부 체계별로 성능을 평가하는 방식에서 모든 장비를 착용하고 활동했을 때의 방호 성능을 평가하는 방식으로 확장 발전 중에 있다. 보호의를 입고 활동을 하면 보호의 내부의 공기 유동이 발생하고 이를 통해서 외부의 공기가 내부로 유입될 수 있다. 특히 목, 손목, 보호의 상하의 분리된 부분과 발목과 같이 개구부에서 외부에 오염원이 유입될 수 있다. MIST는 이러한 염려를 극복하기 위한 평가법이다. 유사 화학 작용제로 사용되는 MeS는 수포작용제와 물리적 특성이 비슷하면서 저 농도에서 인체에 유해성이 낮으며 검출하기 용이한 물질이다.

MeS 검출을 위해서 주석산화물 기반 반도체형 가스 센서를 이용하였고, 블루투스 통신과 리튬폴리머 배터리를 이용하여 무선 실시간 가스 검출기를 개발하였다. 센서 성능평가를 위하여 일정한 MeS 농도가 유지되는 소형챔버시험 장치를 구축하였고 무선 실시간 가스 검출기의 성능평가를 위하여 실제 MIST 챔버에서 보호의를 착용한 동작 마네킨에 부착하여 실험을 진행하였다. 이 때 특정 동작에 따른 MeS의 침투량 변화를 확인 하였고 노출 시간이 길수록 신호가

커짐을 확인하였다.

현재 MIST에서 사용하는 흡착샘플러는 개인 보호 체계를 통과한 유사 화학 작용제의 누적량을 측정하는 개념으로 장비의 취약성과 보호지수를 산출하는데 용이하지만 특정 운동을 했을 때, 취약지점을 분석하기가 쉽지 않다. 그러므로 실시간 측정이 가능한 검출기의 활용은 MIST의 분석법을 보완할 수 있으며, 추후 실제 화학 작용제를 사용한 시험에 중요한 측정 방안을 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

References

- [1] Hyunsook Jung et. al., "Facile Fabrication of Chemical Vapor Samplers with Various Adsorbents for Man-in-Simulant Test(MIST)," Journal of the Korea Institute of Military Science and Technology, 17, pp. 129-134, 2014.
- [2] Heesoo Jung and Haewan Lee, "Body Region Hazard Analysis of Chemical Protective Ensembles using by Various Body Surface Areas," 2015 Chemical and Biological Defense Science and Technology, 2015.
- [3] Charles Walker, "Chemical Vapor and Aerosol System-Level Testing of Chemical/Biological Protective Suit, Test and Evaluation Capabilities and Methodologies Integrated Process Team(TECMIPT) Test Operation Procedure(TTOP) 10-2-022A," U. S. Army Dugway Proving Ground, West Desert Test Center, 2013.
- [4] US Patent 5726068, "Diffusive Sampler System for Determining Chemical Vapor Levels".
- [5] TGS2600, www.figarosensor.com
- [6] C. Schuh and P. Schieberle, "Characterization of the Key Aroma Compounds in the Beverage Prepared from Darjeeling Black Tea: Quantitative Differences between Tea Leaves and Infusion," Journal of Agriculture and Food Chemistry, Vol. 54, pp. 916-924, 2006.
- [7] ALI, Sk Babar, "Development of Metal Oxide based Semiconductor Sensors for Tea Aroma," 2010, PhD. Thesis, Jadavpur University, 2010.
- [8] Matthews, J. B. et. al., "The Vapour Pressures of Certain Liquids," Transaction of the Faraday Society, 46, 1950.
- [9] Thermo Scientific MIRAN SaphIRE Potable Ambient Analyzer, www.thermofisher.com
- [10] Robert B. Ormond, "Advancement in the Man-In-Simulant-Test Methodology and Development of Next Generation Manikin for Chemical and Biological Protection Research," Fiber and Polymer Science, Raleigh, North Carolina State University, 2012.
- [11] Richard Burke et. al., "Integrating an Active Physiological and Comfort Model to the Newton Sweating Thermal Manikin," Proceedings of the 13th International Conference on Environmental Ergonomics, pp. 313-317, 2009.