

가성소다 수용액에서 사린(GB)의 가수분해

이용한 · 이종철[†] · 홍대식

국방과학연구소
305-600 대전시 유성구 유성우체국 사서함 35-1
(2006년 8월 16일 접수, 2006년 10월 19일 채택)

Hydrolysis of Sarin(GB) in Aqueous NaOH Solution

Yong-Han Lee, Jong-Chol Lee[†] and Deasik Hong

Agency for Defense Development, P.O. Box 35-1, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 16 August 2006, accepted 19 October 2006)

요 약

신경작용제의 일종인 고농도의 사린(GB)을 무해한 물질로 전환하기 위한 실험 조건을 찾기 위하여 가성소다 수용액으로 가수분해 하였다. 가수분해 반응은 자켓이 부착된 소형 반응기에 circulator를 연결하여 사용하고 2.05 당량의 가성소다 용액에 농도 10 wt%의 사린을 주입한 후 각각의 반응온도(50, 70 및 90 °C)에서 반응 속도 상수를 구하고 이를 이용하여 각 온도에서 GB를 99% 이상 분해하는데 소요되는 가수분해 시간을 예측하였다. 가수분해 실험 결과 GB는 90 °C에서 1.2 시간 반응하면 99.99% 이상 분해되었으며 주요 분해생성물은 isopropyl methylphosphonate이었다.

Abstract – The hydrolysis reaction of sarin(GB), one of the nerve agents was studied in aqueous sodium hydroxide(NaOH) solutions to find the experimental conditions which can convert GB into the less toxic compounds. 10 wt% of GB was added into the aqueous NaOH(2.05 eq) in a small-scale jacket-attached reactor connected to a circulator. The reaction rate constants were measured at three temperatures(50, 70 and 90 °C) and the reaction times required to degrade the material to > 99% were calculated at different temperatures. In this study, 10 wt% of GB was degraded to 99.99% in 1.2 hr at 90 °C by the aqueous NaOH solution. The major hydrolysis product of GB was isopropyl methylphosphonate.

Key words: Sarin(GB), Chemical Warfare Agent, Hydrolysis, Mass Spectrometry

1. 서 론

사린(isopropyl phosphonofluoridate 또는 GB)은 대표적인 신경작용제(nerve agent)로서 인체의 피부 노출 또는 흡입 시 극소량의 물질로도 중추신경계를 마비시켜 치사에 이르게 하는 대량 살상 물질이다. GB를 포함한 모든 화학작용제(이하 “작용제”)는 1997년 4월 발효된 화학무기 금지협약(chemical weapons convention : CWC)에 따라 협약에서 지정하는 기간 내에 모두 폐기해야 하므로[1, 2], 각종 작용제를 안전하고 효율적으로 처리하기 위한 다양한 연구가 수행 되어왔다[3-5]. 과거 작용제의 폐기 방법은 주로 직접 소각하거나 가수분해를 포함한 중화 후 분해 물질을 고형화하여 매립 하였다. 그러나 협약의 발효 이후 작용제를 취급 하거나 폐기 할 경우에는 화학무기 금지기구의 강력한 사찰 활동이 수반되며 폐기 방법에 있어서도 과거의 단순한 중화나 소각 방법 보다는 안전 및 환경면에 있어서 더 발전된 다양한 기술과 작용제 및 관련 물질의 완전 폐기를 입증할 수 있는 검증 및 분석 기술이 적용되고 있다.

특히, 각종 비축 작용제를 대량 폐기 중인 미국은 각종 화학무기로부터 작용제를 회수한 후 액상소각로에서 직접 소각하는 폐기방법을 기본 공정으로 채택하고 미 본토 내의 4개 지역에서 화학무기 폐기시설을 운영하고 있으나 작용제 소각 과정에서 유해물질이 누출되거나 발생하여 작업자 및 지역 주민의 안전을 위협하고 자연 환경에 나쁜 영향을 미칠 수 있다고 환경 단체와 지역 주민이 주장함에 따라 향후 추가 건설 예정 지역에는 소각 대체 기술을 선정하여 폐기시설을 운영할 예정이다[6].

소각 대체 기술에 의한 작용제 폐기는 2단계 처리 방법을 채용하고 있으며 1단계 처리공정(전처리)에서 먼저 작용제를 가수분해 한 후, 분해된 물질을 2단계(후처리)로 초임계수 산화공정이나 미생물 처리 및 고도산화 기술을 병행 사용하는 방법을 채택하였다. 소각 대체 기술 선정 시 기업이 제안한 작용제 처리 기술은 대부분 전처리(pre-treatment) 방법으로 가수분해를 포함한 중화기술을 추천하였다[6].

이와 같이 중화 기술은 단순하며 접근이 용이한 경제적인 기술로서 중화 그 자체만으로도 유해 물질의 독성을 획기적으로 감소할 수 있으므로 과거 여러 나라에서 작용제 처리 방법으로 다양하게 이용 한 바 있다.

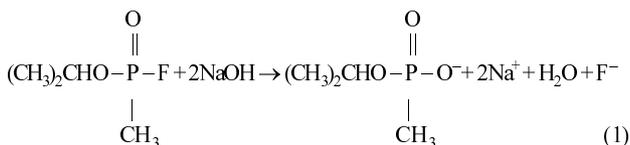
[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jcleead@hanafos.com

과거 작용제 오염물질을 제독(decontamination)하기 위한 실질적인 연구는 각국의 군 연구소가 심층적으로 수행하여 왔으며[7-9] 연구 내용은 작용제로 오염된 인체 및 장비/물자의 제독에 중점을 두었으나 다양한 작용제를 완전 무해한 물질로 전환하거나 작용제를 대량 폐기할 수 있는 기술은 체계적으로 추진되지 않았다. 폐기대상 국가들은 CWC 발효 후, 비축 작용제의 대량 처리 기술이 소외됨에 따라 과거 수행한 중화 방법에 의한 작용제 제독 연구 결과를 재 조명한 결과, 이 방법이 경제적인 전처리 기술이라고 인식하게 되었다. 그러나 작용제를 중화해도 독성은 획기적으로 감소되나 분해물질에는 여전히 협약에서 규제하는 물질[1, 2]과 다양한 유기물 및 작용제 종류에 따라 상이한 금속염이 함유되어 있어 이들 물질도 완전히 처리할 수 있는 후처리 기술과 함께 처리 대상 물질과 분해 물질을 정확히 정량 분석할 수 있는 고도의 작용제 검증 및 분석기술이 필요하게 되었다.

특히 중화에 의한 GB의 폐기 방법은 중화 후 분해 물질의 후처리 방법에 따라 중화제로 NaOH, KOH와 같은 염기성 수용액이나 [7, 8] 알칼 및 암모니아 용액을 이용하는 환원 방법[10]도 사용할 수 있다. 가성소다 수용액에 의한 GB의 가수분해 연구는 90년대 초 시작 되었으며, 최근에는 GB(7.2 wt%)를 가수분해한 후 생성된 isopropyl methylphosphonate(IMPA)를 최종 처리하기 위하여 미생물 분해과정을 통하여 methylphosphonic acid(MPA)로 변환시킨 후 인산 계 흡착제를 이용하여 반응 용액 중 MPA를 제거하거나[11], 미국의 신설 예정 폐기 시설은 중화 후 초미계수 산화(켄터키 주, Blue Grass) 또는 미생물 처리(콜로라도 주, Pueblo) 방법을 이용할 예정이다[12].

가수분해란 화학 물질을 물, 산 또는 알칼리와 반응시켜 대상 물질의 화학적 결합을 끊고 결합이 끊어진 물질에 OH⁻ 또는 H⁺가 결합되는 반응으로서 가수분해를 통한 작용제의 폐기를 보통 화학적 중화라고 한다. 작용제 “중화”(즉, 분해 및 제독)는 세계 제1차 대전 이래 아군을 보호하고 작용제 배출 사고를 방지하기 위하여 연구되었으나 최근에는 군에서 발생하는 유해 물질, 특히 작용제의 대량 폐기에 실용화되고 있다.

사린계열의 신경작용제인 소만(pinacoyl methylphosphonofluoridate, GD 또는 soman) 및 VX(o-ethyl-s-[2-(diisopropylamino)ethyl]-methylphosphonothiolate)는 염기성 염의 용액(예; Na₂CO₃, NaOH 또는 KOH)에서 독성이 빠르게 제거되어 각각의 인산염으로 전환된다 [7, 13, 14]. 특히 이 논문에서 다루는 사린의 물에 대한 정확한 용해도는 보고되어 있지 않으나 물과 부피 비 1:1에서 즉시 혼합하며 가성소다 용액으로 가수분해 하면 식 (1)과 같이 반응한다[6]. 즉,



그러나 이 반응은 반응 후 산이 생성되므로 신속하고 완전한 반응을 위해서는 과량의 OH⁻가 필요하다. GB를 용액에 보존하기 위해 종종 알콜(메탄올 또는 에탄올)을 주입하며, pH를 크게 유지하기 위하여 과잉의 가성소다나 KOH가 필요하다. GB에 존재하는 전형적인 불순물은 diester로서 만일 최종 용액의 pH가 7 이하이면 diester는 불소 이온과 반응하여 GB를 재생성할 수 있으나 이 반응은 매우 느린 것으로 알려지고 있다. 따라서 GB를 완전히 분해시

키기 위해서는 과잉의 가성소다가 필요하며 검지 범위 이하가 되려면 pH는 9 이상 유지해야 한다. 최근, 국내에서도 각종 제독 물질을 이용한 작용제의 분해 효과를 연구한 바 있으나 NaOH가 GB의 선택적 분해에 유효하다고 보고 하였다[15].

위와 같이 이 논문은 현재까지 알려진 신경계 작용제 및 작용제 전구 물질의 제독 방법과 중화 실험 결과를 토대로 보다 효율적이고 실질적인 GB의 가수분해 조건을 수립하기 위하여 작성하였다. 이 논문은 특히, 고농도의 GB(10 wt%)를 가성소다 수용액으로 가수분해하여 GB의 분해 또는 파괴 효율을 99.99% 이상 달성할 수 있는 적정 온도와 이때 소요되는 분해 시간을 예측하여 향후 GB의 폐기공정에 적용할 수 있는 기초 데이터를 도출하는데 연구목적이 있다. 실험은 가수분해에 영향을 미치는 주요 인자로서 온도 및 반응 시간을 설정하고 이에 따른 가수분해 효율을 검토하는 한편, GB 및 GB 가수분해 물질의 신속하고 신뢰적인 정량 분석 방법을 수립하여 가수분해 결과를 검증할 수 있도록 분석 절차 확립에 연구의 중점을 두었다.

2. 실험

2-1. 분석 장비 및 사용 시약

신경작용제 그 자체는 비교적 용이하게 GC 및 GC-MS를 이용하여 직접 측정할 수 있으나 가수분해하면 작용제 종류에 따라 해당되는 모노 알킬 MPA로 분해된 후 궁극적으로 매우 서서히 분해하여 MPA로 전환된다. 따라서 GB의 분석과 함께 IMPA 또는 MPA를 분석하면 GB의 가수분해 진행 정도를 확인할 수 있다. 최종 분해 물질인 MPA는 극성이며 비휘발성 화합물로서 분석방법은 HPLC, IC, CE, HPLC-MS, CE-MS 및 유도체화에 의한 HPLC 및 GC-MS, ion mobility spectroscopy(IMS) 등 다양한 방법이 이용되고 있으나[14, 16-18], 감도와 선택성이 좋은 GC-MS가 가장 적절한 측정기술로 알려지고 있다.

이 연구에서 GB의 분해 물질은 GC/MSD 및 LCQ(Ion trap)를 사용하여 동시에 정성 분석하고 반응 후 수용액에 남아있는 GB는 GC/FID 및 GC/FPD로 정량하였으며 내부표준(internal standard : I.S.) 물질은 dodecane(FID)과 triethylphosphate(FPD)를 사용하였다. 분석 장비 및 운영 조건은 Table 1과 같다. 실험에 사용한 GB와 분해 생성물인 IMPA는 순도 99% 이상의 합성품을 사용 하였다. 가수분해 후 반응 용액에 남아있는 GB는 chloroform(Aldrich)으로 추출 한 후 유기용매에 존재하는 수분을 제거하기 위하여 건조제로 magnesium sulfate를 사용하였다. 미국의 경우 GB 작용제의 순도는 73~93%로 낮으며 자연 분해를 방지하기 위하여 안정제를 첨가하고 있다. 따라서 실제 적용된 작용제를 회수하여 가수분해하는 경우에는 다양한 분해 물질과 불순물이 발생될 것으로 예측되므로 불순물에 의한 가수분해 영향을 근본적으로 배제하기 위하여 모든 시약은 고 순도 물질을 사용하였다.

2-2. 실험 장치 및 가수분해 반응 측정

GB와 NaOH 용액의 반응은 식 (1)과 같이 과량의 가성소다를 사용하여 1.0 : 2.05의 당량비로 혼합하였다. 가수분해 실험에 사용한 장치는 Fig. 1과 같이 자켓이 부착된 반응 용기(이하 자켓 반응기)를 circulator에 연결하여 반응 온도를 일정하게 유지한 다음 가성소다 수용액 9ml(GB에 대하여 2.05 당량, 16.13 mmol)를 반응 용기에 넣고 약 10분간 항온 시켰다. 이후 1.0ml gas-tight syringe(leur type)



Fig. 1. Experimental Apparatus.

에 10 cm needle을 연결하여 GB(1.0 ml, 7.87 mmol)를 반응기에 주입하였다. 이때 GB가 용기 벽이나 주입구에 묻지 않도록 needle 표면을 깨끗이 휴지로 닦은 후 주의하여 넣었다. 특히 반응 온도가 높은 경우(90 °C) 가성소다 용액에 GB를 넣으면 격렬히 반응하므로 주의하여야 한다.

반응에 사용한 자성 교반기는 코닝 제품을 사용 하였으며 길이 3 mm의 막대형 stirring bar를 이용하여 최대 속도에서 실험하였다. 가수분해 진행 여부의 측정은 gas-tight syringe를 이용하여 일정 시간 간격으로 시료 500 µl 씩 채취하여 20 ml의 vial에 넣었다. 이어 추출 용매인 chloroform을 약 2 ml 넣고 30초간 흔든 후 I.S. 용액을 150 µl 씩 넣고 2~3회 다시 흔든 다음 1분간 방치하였다. 이때 사용한 I.S. 물질은 dodecane(73.7 mg/20 ml ethyl acetate) 및 triethyl phosphate 용액(12.6 mg/10 ml ethyl acetate)이었다. 용액의 층 분리가 발생하면 아래의 chloroform 층을 다른 vial로 옮긴 후 magnesium sulfate를 넣어 수분을 제거하고 chloroform 용액을 채취하여 GC/FPD 및 FID를 이용하여 미 반응된 GB를 정량하였다.

2-3. 가수분해 물질의 확인

반응 시 생성되는 GB의 분해물질은 아래와 같이 GC/MSD와 LCQ(ion trap)로 분석하였다.

2-3-1. GC/MS에 의한 확인

가수분해 후 분해 용액에 존재하는 유기물을 확인하기 위하여 90 °C에서 실험한 GB 가수분해 용액 중 약 1.0 ml를 취하여 20 ml 유리병에 넣고 chloroform 10 ml를 넣었다. Vial을 약 30초 동안 흔든 후 안정화시켜 용액 층이 분리되면 유기용액 층을 다른 vial로 옮겨 건조제를 넣어 수분을 제거하고 GC/MSD(EI)로 분석하였다.

한편, 가수분해 후 용액에 존재하는 분해 생성물은 다음과 같이 확인하였다. 90 °C에서 반응한 GB 가수분해 용액의 pH를 측정할 결과 약 7 부근이었으므로 중화하지 않고 시료 약 0.1 ml를 취하여 V-형 vial에 넣은 후 50 °C의 sand bath에서 질소를 천천히 주입하여 물을 증발시킨 후 약 500 µl의 tetrahydrofuran(THF)과 bis(trimethyl)-trifluoroacetamide(BSTFA) 100 µl를 넣고 60 °C 오븐에서 1 시간 동안 시료를 유도체화 하였다. 반응 종료 후 원심 분리기를 이용하여 반응 용액을 깨끗이 분리한 후 GC/MSD(EI)로 정성 분석하였다. 이때 GC/MSD의 분석 조건은 solvent delay time을 7.5 분으로 조정하여 BSTFA에 의한 MS의 오염을 방지하였다.

2-3-2. LCQ(IT) 방법에 의한 확인

반응용액 약 1.0 ml를 취하여 0.45 µm membrane filter로 물에 녹지 않는 고형 물질을 제거하고 Table 1의 LCQ 실험 조건에 맞추어 정성 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. GC/FID 및 FPD에 의한 GB의 검정선 측정

실험에 사용한 GB 농도는 10 wt%로써 고농도이므로 가수분해 후 반응하지 않고 용액에 존재하는 GB를 정량하기 위하여 GB 농도에 대하여 넓은 범위의 직선성을 갖는 검정선 작성이 필요하였다. 이를 위하여 내부표준물질(I.S.) 분석법을 이용하였으며, I.S. 물질로는 dodecane(DD)과 triethyl phosphate(TEP)를 사용하였다.

3-1-1. GB의 검출 한계 측정

가수분해 효율을 측정하기 위해서는 먼저 GB에 대하여 감응도가 좋은 분석 방법을 찾는 것이 중요하다. GB의 검출 한계를 측정할 결과 GC/MSD로 GB의 특성 피크인 $m/z = 99$ 를 선택하여 SIM으로

Table 1. Analytical equipments and their operating conditions

Analytical equipments	Operating conditions	
○GC/MS(sector): Micromass autospec ultima with agilent 6890 plus GC ○GC/MS: Agilent 5973N with 6890 GC	Injector temp	250 °C
	Oven temp	40 °C(1 min), 10 °C/min, 280 °C(5 min)
	Detector temp	280 °C
	Column	SE54 (HP 5) : 5% Diphenyl/95% dimethylsiloxane
	Ionization mode	Electron impact(EI)
	Electron energy	70 eV
LCQ(ion trap): Finnigan LCQ	Infusion	Sample flow : 10 ml/min, Solvent flow(split mode): 10 µl/min
	LC Solvent A	0.5% formic acid/water (90%)
	LC Solvent B	0.5% formic acid/methanol (10%)
	Ionization	ESI
GC(FPD): Agilent 6890(dual FPD)	Injector temp	250 °C
	Oven temp	40 °C(1min), 10 °C/min, 280 °C(5 min)
	Detector temp	250 °C
	Column	SE54 (HP5)
GC(FID): Agilent 6890	Operating conditions for the injector, column and detector are the same as GC/MS	

측정하였을 때 약 수백 ppb까지 분석할 수 있는 반면, GC/FPD를 사용한 경우에는 약 77 ppb까지도 정량 분석이 가능 하였으므로 본 실험에서 GB에 대하여 감도가 좋은 GC/FPD를 이용하였다.

3-1-2. GB의 검정선 작성

GC(FPD)는 감도는 우수하나 특성상 GB 농도에 대한 면적값의 직선 범위가 작으므로 GB의 검출한계를 토대로 저농도 및 고농도 영역으로 구분하여 검정선을 작성하였다. 저농도 범위(76.8 ppb~9.8 ppm)에서는 FPD 검출기를 사용하였으며, 고농도 구간(9.8 ppm~314.5 ppm)에서는 넓은 농도 범위에 대하여 직선성을 갖는 FID를 이용하였다. 검정선은 I.S. 물질(FPD는 TEP를, FID의 경우에는 DD) 이용 방법을 사용하여 작성한 결과 저농도 및 고농도 영역에서 각각 $y = 0.53441x - 0.00848, \gamma^2 = 0.999$ 및 $y = 0.32084x - 0.01619, \gamma^2 = 0.999$ 로써 직선성이 매우 양호하였다.

3-1-3. GB의 회수율 측정

가수분해 중 미반응된 GB의 정확한 정량을 위해서는 수용액 층에 녹아있는 GB를 효과적으로 회수할 수 있는 유기용매 선정이 매우 중요하다. 최적 추출용매를 선정하기 위하여 20 ml 유리병에 GB를 약 5~6 mg 정확히 칭량하고 피펫을 사용하여 증류수 5 ml를 vial에 넣은 후 즉시 추출용매 5 ml를 넣고 약 30 초간 흔들었다. 이어서 I.S. 물질(dodecane 용액)을 주사기로 일정량 vial에 넣어 2~3회 흔들 후 1 분간 정치하였다. 추출용매는 chloroform과 ethyl acetate로서 용액 층이 분리된 후 유기용액 층을 다른 vial로 옮겨 건조제를 넣어 수분을 제거한 후 추출용액을 GC/FID로 분석하여 수용액 층에 녹아있는 GB의 회수율을 비교하였다.

실험 결과 추출용매로서 ethyl acetate를 사용한 경우에는 Table 2와 같이 GB를 약 74% 회수 하였으나 chloroform을 사용하면 91% 회수됨에 따라 회수율이 17% 이상 증가됨에 따라 chloroform을 추출용매로 선택하였다.

3-2. GB의 가수분해 반응

3-2-1. GB의 가수분해 특성

GB의 가수분해 속도는 물에 대한 용해도 뿐만 아니라 식 (1)에서 GB의 leaving group인 fluoride를 공격하여 P-F 결합을 얼마나 잘 끊을 수 있는지에 크게 의존한다. Beaudry 등은 7.2 wt%의 GB를 NaOH 수용액을 사용하여 가수분해한 결과 거의 IMPA의 나트륨 염으로 전환 되었다. 평형에서 pH의 영향은 매우 크며 GB를 검출범위 이하로 유지하기 위하여 pH가 9 이상 유지되어야 하였다[11].

여기서 제기된 바와 같이 pH가 낮으면 GB가 재생성 될 수 있으며 주요 가수분해 생성물인 IMPA는 규제 물질이므로 재처리해야 한다. 가수분해 시 또 다른 문제점은 고상 침전물인 NaF가 생성된다는 것이며, 물에 대한 NaF의 용해도는 약 4%로서 제한적이다. 따라서 후처리 공정 개발을 위하여 제공된 실험 시료는 침전물 생성을 방지하기 위하여 매우 희박한 용액(GB에 5% NaOH 용액을 약 4.6배 혼합)

이었으며 이는 10% 과잉의 가성소다 용액으로 pH가 11~12이므로 유독물로 분류되었다[6]. 그러나 본 논문에서는 GB를 고농도인 10 wt%까지 증가시켜 일차 가수분해 후 분해물질을 최종처리 할 때 가성소다에 의한 후처리 영향이 최소화 되도록 최소량(2.05 당량)의 가성소다 용액을 사용하여 반응 온도에 따른 분해 특성을 연구하였다.

3-2-2. 반응 시간에 따른 가수분해 효율

1차적 연구 목적은 GB의 안전 폐기를 위한 최적 가수분해 조건을 수립하는 것이므로 상온에서 고온까지 광범위한 온도에서 반응 시간에 따른 가수분해 효율을 구하는 것이 중요하였다. 따라서 가수분해 온도를 각각 50, 70 및 90 °C로 설정하고 각 온도에서 실험하고 가수분해 효율을 식 (2)과 같이 계산하였다.

GB의 가수분해 효율

$$= (\text{초기 GB 농도} - \text{반응 후 GB 농도}) / \text{초기 GB 농도} \times 100 \quad (2)$$

실험 결과 GB의 가수분해 효율은 Fig. 2와 같이 온도 증가에 따라 상승 하였으며 90 °C에서 1시간 후 약 99.99% 이상 분해되었다. 반응 속도식에서 반응물에 대한 차수를 오차 범위를 고려하여 1차 반응으로 간주하면,

$$-dC/dt = k[C] \quad (3)$$

식 (3)를 적분하면

$$- \ln C/C_0 = kt \quad (4)$$

위식에서 C_0 및 C 는 각각 초기 농도 및 분해 농도, t 는 반응 체류 시간이며 k 는 속도 상수로서 온도에 대한 함수는 다음과 같이 Arrhenius식으로 표현될 수 있다. 즉,

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

식 (5)는 다음과 같이 표현된다.

$$\ln k = \ln A - E_a/R(1/T) \quad (6)$$

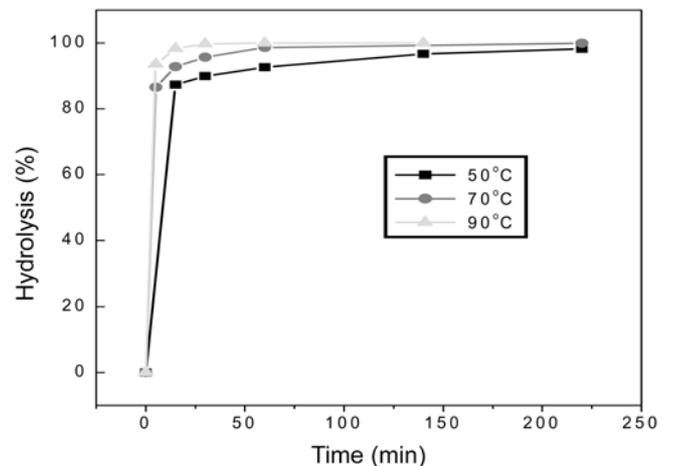


Fig. 2. Hydrolysis efficiency of GB depending on reaction temperatures and times.

Table 2. Comparison of recovery efficiency for GB by two extraction solvents (GB_i; Initial weight of GB, GB_r; Weight of GB recovered)

Solvents used	GB _i (mg)	Peak area (GB/DD)	DD (mg)	Wt. ratio (GB/DD)	GB _r (mg)	Recovery efficiency (%)
Ethyl acetate	5.76	1.911	0.705	6.008	4.24	74
Chloroform	5.51	2.268	0.705	7.132	5.03	91

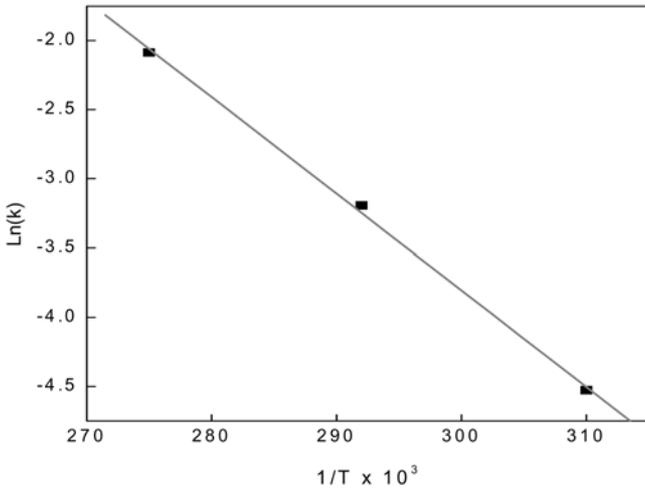


Fig. 3. Reaction rate constant depending on reaction temperatures.

GB 가수분해 반응의 경우 1차 속도식을 적용하여 속도 상수를 구하고 속도 상수의 온도에 대한 의존성을 Arrhenius 식에 대입하여 도식한 결과 Fig. 3과 같이 직선성이 양호($y = -7.162 \times 10^3x + 17.659$, $r^2 = 0.999$) 하였으며 식 (5)에 실험 결과를 적용하면 Table 3과 같이 예상 반응 온도에서 GB가 99% 이상 분해하는데 소요되는 반응 시간을 예측할 수 있다. 이 결과로부터 GB의 상온(25°C) 분해는 고온(90°C)에서 보다 약 90배의 시간이 소요되나 작용제 폐기공정에서는 신속한 분해가 요구되므로 1~2시간 이내에 99.99% 이상 분해 가능한 반응은 80 °C 이상의 고온 영역에서 가수분해 공정을 운영하는 것이 바람직하다.

3-3. GB 가수분해 물질의 평가

가성소다 용액에 의한 가수분해 물질의 평가를 위하여 Fig. 4와 같이 분석 방법 및 절차를 수립하고 다양한 방법으로 분해 물질을 분석한 결과 GB는 모두 IMPA로 분해되었다.

3-3-1. GC/MSD에 의한 확인

GB 가수분해 시 분해 물질의 확인은 유기 용매인 chloroform으로 추출하는 액체-액체 추출법과 가수분해 용액 자체를 질소로 건조시킨 후 실릴화-유도체화하여 GC/MS로 확인하였다. 가수분해 용액의 최종 pH는 약 7이었으므로 pH는 조절하지 않았으며 유기용액을 chloroform으로 추출하여 분석한 결과 GB 및 GB의 가수분해 물질인 IMPA가 다시 반응하여 생성 가능할 것으로 예측되었던 bis

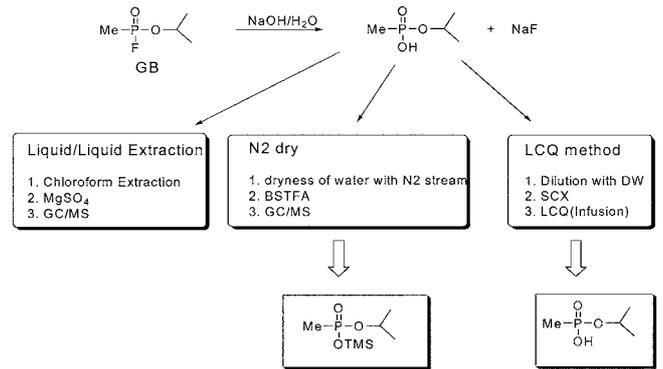
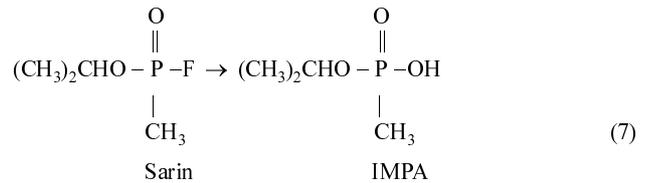


Fig. 4. Analytical methods used in this study for the GB hydrolysate.

(1-methylethyl) dimethylphosphonate ($C_8H_{10}O_5P_2$)의 pyro 화합물 등은 발견되지 않았다. 한편, 수용액 층을 질소 가스로 건조시킨 후 BSTFA로 유도체 화하여 얻은 mass spectrum 분석 결과 가수분해 생성물은 GB에서 fluoride가 떨어져나간 IMPA(TMS)만 유일하게 확인 되었다.



3-3-2. LCQ(IT)에 의한 확인

LCQ에 의한 가수분해 물질 분석은 먼저, 가수분해 용액을 약 10 ppm 까지 희석한 후 SCX(양이온 교환수지)를 사용하여 용액에 존재하는 양이온을 제거한 다음 LC 칼럼을 통하지 않고 직접 이온화시키는 infusion 방법으로 분석하였다. GB 가수분해 수용액의 LC 스펙트럼 분석 결과 positive mode에서 Table 4와 같이 IMPA의 M + 1 피크(peak)로 추정되는 m/z = 139 및 2M + 1 피크인 m/z = 277 피크를 확인하였다. IMPA임을 확인하기 위하여 m/z = 139 피크를 MS² 시킨 결과 IMPA로부터 isopropyl group이 분리되어 생성되는 m/z = 97 피크를 확인하였다. 또한 m/z = 277 피크를 MS² 시킨 결과 IMPA의 M + 1 피크인 m/z = 139로 전환되는 것으로부터 m/z = 277 피크는 IMPA의 2M + 1 피크임을 추측할 수 있었다.

한편, Table 5는 negative mode에서 얻은 ion들을 표시한 것으로서, IMPA의 M-1로 추정되는 m/z = 137 피크 및 M-1+HCO₂H인 m/z = 183 피크를 발견할 수 있었다. 또한 m/z = 137의 MS² 시켰을 때

Table 3. Reaction times required for the destruction of GB(>99%) by NaOH solution depending on the reaction temperatures

Temp (°C)	1/T(K)×10 ³	ln k	k(min ⁻¹)×10 ³	Times(h)	
				99%	99.99%
20	3.413	-6.78578	1.130	67.9	135.9
25	3.356	-6.37556	1.703	45.1	90.2
30	3.300	-5.97895	2.531	30.3	60.6
40	3.195	-5.22374	5.387	14.2	28.5
50	3.096	-4.51530	10.940	7.0	14.0
60	3.003	-3.84940	21.293	3.6	7.2
70	2.915	-3.22233	39.862	1.9	3.9
80	2.833	-2.63079	72.022	1.1	2.1
90	2.755	-2.07184	125.954	0.6	1.2

Table 4. Ions observed from GB hydrolysate (Infusion, Positive mode)

Ions observed(m/z)		
[2M+1]	[M+1]	Fragmentation
277	139	97

Table 5. Ions observed from GB hydrolysate (Infusion, Negative mode)

Ions observed(m/z)		
[M-1+HCO ₂ H]	[M-1]	Fragmentation
183	137	95

negative mode에서 IMPA로부터 isopropyl group이 떨어져 생긴 특성 피크인 m/z = 95를 얻을 수 있었다. 또한 m/z = 183을 MS²시킨 결과 m/z = 137로 전환되는 것으로부터 m/z = 183은 IMPA와 buffer 용액 중에 함유된 formic acid로부터 생성된 M - 1 + HCO₂H에 해당되는 피크임을 추정할 수 있었다.

위 결과를 종합하면 positive mode의 경우 M + 1 피크인 m/z = 139와 negative mode의 경우 M - 1인 m/z = 137을 확인 할 수 있었으며, 두 경우 모두 MS² 시킨 결과 m/z = 139(positive)는 m/z = 97로 전환되었으며, m/z = 137(negative)는 m/z = 95로 전환되었다. 이 결과는 alkylphosphonate의 C-P 결합에서 carbon이 methyl로 이루어져 있음을 나타내며 따라서 위 피크는 GB의 분해 물질인 IMPA로 부터 생성된 것임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

사린(isopropylphosphonofluoridate, GB)의 제독 및 안전 폐기를 위하여 GB 10 wt%를 가성소다 용액(2.05eq)으로 반응 온도(50, 70 및 90 °C)에서 가수분해하여 분해 효율을 측정하고, 각 온도에서 GB의 폐기 효율을 99% 이상 달성하기 위한 예상 소요 시간을 산출하였다. 또한, 가수분해 반응 연구 결과의 신뢰도를 증진시키기 위하여 분해 물질을 다양한 방법으로 분석하고 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) GB의 가수분해 속도는 반응온도 상승에 따라 증가하였으며, 90 °C에서 약 1.2 시간 반응하면 99.99% 이상 분해되었다. 이때 분해물질은 isopropyl methylphosphonate (IMPA) 이었다.

(2) 분해 물질에 함유되어 있거나 미반응된 GB를 분석 할 경우에는 GB의 추출 용매로서 chloroform을 사용하는 것이 ethyl acetate 보다 회수율이 17% 이상 증가하였다.

(3) 가수분해 후 용액에 존재하는 GB의 정량 분석은 GC/FID 및 GC/FPD를 사용하였으며, 내부 표준 물질 분석 방법에 의한 GB의 검출한계는 70 ppb 이었다.

(4) GC/MS(SECTOR)와 LC/MS를 이용하여 가수분해 물질을 분석한 결과 GB는 모두 IMPA로 분해하였으며 methylphosphonic acid(MPA) 및 pyro 화합물은 확인되지 않았다.

참고문헌

1. Chemical Weapons Convention, Organization for the Prohibition of Chemical Weapons, Home page, <http://www.opcw.nl>.

2. Row, K. H. and Park, Y. K., *Chem. Ind. & Technology*, **15**(2), 125-132(1997).

3. NATO Advanced Research Workshop, Destruction of Chemical Weapons: Report of the NATO Advanced Research Workshop on Destruction of Military Toxic Waste, Naaldwijk, Netherlands, May(1994). <http://www.opcw.nl/chemhaz/arwnaal1.htm>.

4. Workshop on Advances in the Alternative Demilitarization Technologies, Reston, Virginia, USA(1995).

5. Lee, J. C., "Chemical Weapons Destruction Technology(II)," *Kor. Sol. Was. Eng. Soc.*, **16**(3), 217-231(1999).

6. U.S. National Research Council, "Review and Evaluation of Alternative Technologies for Demilitarization of Assembled Chemical Weapons," National Academic Press, Appendix D, Washington D.C., U.S.A., 203-228(1999).

7. Yang, Y.-C., Baker, J. A., and Ward, J. R., "Decontamination of Chemical Warfare Agents," *Chem Rev.*, **92**, 1729-1743(1992).

8. Yang, Y.-C., "Chemical Reactions for Neutralizing Chemical Warfare Agents," *Chemistry and Industry*, **9**, 334-337(1995).

9. Wagner, G. W. and Yang, Y.-C., "Rapid Nucleophilic/Oxidative Decontamination of Chemical Warfare Agents," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(8), 1925-1928(2002).

10. Miller, P. L., "Ammonia Fluid Jet Cutting in Demilitarization Process Using Solvated Electrons," U.S. Patent 6,080,909(2000).

11. Beaudry, W. T., "Analysis of Decontamination solutions of G Agents to Detect Reformation of Agent," ERDEC-TR-005, APG, U.S.A.(1993).

12. U.S. National Research Council, "Interim Design Assessment for the Blue Grass Chemical Agent Destruction Pilot Plant," National Academies Press, Washington D.C., U.S.A.(2005).

13. Lee, J. C., Lee, Y. H., Park, H. and Choi, S. J., "Hydrolysis of Methylphosphonic Difluoride and HF Recovery from the Hydrolysate," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(4), 464-470(2003).

14. D'Agostino, P. A., Hancock, J. R. and Provost, L. R., "Determination of Sarin, Soman and Their Hydrolysis Products in Soil by Packed Capillary Liquid Chromatography Electrospray Mass Spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **912**, 291-299(2001).

15. Yoon, Y., Choi, H. H., Chung, S.-T. and Choe, S., "The Resolving Effect of Hydroxides, Oxides and Chelate Cu(II) Compounds on Toxic Chemicals," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.* **14**(8), 1051-1057(2003).

16. Read, R. W. and Black, R. M., "Rapid Screening Procedures for the Hydrolysis Products of Chemical Warfare Agents Using Positive and Negative ion Liquid Chromatography-mass Spectrometry With Atmospheric Pressure Chemical Ionisation," *J. Chromatogr. A*, **862**, 169-177(1999).

17. Kanu, A. B., Haigh, P. E. and Hill, H. H., "Surface Detection of Chemical Warfare Agent Simulants and Degradation Products," *Analytica Chimica Acta*, **553**, 148-159(2005).

18. Lebedev, A. T., "Mass Spectrometry in Identification of Ecotoxicants Including Chemical and Biological Warfare Agents," *Toxicol. and applied pharmacy*, **207**, S451-S458(2005).