

2-클로로벤질 알코올 및 2,4-디클로로벤질 알코올 유도체를 이용한 TDI, MDI 및 HDI의 가스크로마토그래피 분석

윤주송¹ · 박준호¹ · 이강명¹ · 최홍순² · 조영봉³ · 고상백^{1*} · 차봉석¹

¹연세대학교 원주의과대학 예방의학교실 및 직업의학연구소 ·

²관동대학교 의과대학 예방의학교실 · ³연세대학교 환경공학과

Gas Chromatographic Analysis of TDI, MDI and HDI Using 2-Chlorobenzyl Alcohol and 2,4-Dichlorobenzyl Alcohol Derivatives

Ju-Song Yun¹ · Jun-Ho Park¹ · Kang-Myoung Lee¹ · Hong-Soon Choi²
· Young-Bong Cho³ · Sang-Baek Koh^{1*} · Bong-Suk Cha¹

¹Department of Preventive Medicine and Institute of Occupational Medicine, Wonju College of
Medicine, Yonsei University ·

²Department of Preventive Medicine, Public Health College of Medicine, Kwandong University ·

³Department of Environmental Engineering, Yonsei University

Objectives: The objective of this study was to propose the total isocyanate analytical method which involves derivation of 2,4-toluene diisocyanate(2,4-TDI), 2,6-toluene diisocyanate(2,6-TDI), 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate(4,4'-MDI) and 1,6-hexamethylene diisocyanate(1,6-HDI) using 2-chlorobenzyl alcohol(2-CBA) or 2,4-dichlorobenzyl alcohol(2,4-DCBA), and analyzing of hydrolysate of the synthesized urethane with the gas chromatography(GC)/flame ionization detector(FID), GC/pulsed discharge ionization detector-electron capture detector(PD-ECD) and GC/mass selective detector(MSD).

Methods: Urethanes were synthesized by reacting 2,4-TDI, 2,6-TDI, 4,4'-MDI and 1,6-HDI to 2-CBA or 2,4-DCBA. Urethanes was verified by TLC, HPLC/UV and GC/MSD. For field application, the most suitable condition that 2-CBA coated in glass fiber filter removed completely and urethanes were not removed was searched. 2-CBA generated from hydrolysis of urethanes according to hydrolysis conditions. Diisocyanates were collected on field air and analyzed.

Results: Urethanes which were white and solid phase synthesized by reacting 2,4-TDI, 2,6-TDI, 4,4'-MDI, 1,6-HDI and 2-CBA or 2,4-DCBA. And urethanes were verified by TLC, HPLC/UV and GC/MSD. The most suitable conditions to remove 2-CBA coated in glass fiber filter were 87 °C and 20 mmHg and urethanes were not removed under same condition. Hydrolysis yields of urethanes were 99 % to 111 %. 2-CBA, the hydrolysate of urethanes was analyzed by GC/FID, GC/PD-ECD and GC/MSD.

Conclusions: Simultaneous analysis of 2,4-TDI, 2,6-TDI, 4,4'-MDI and 1,6-HDI deriving with 2-CBA and 2,4-DCBA, along with a total isocyanate analysis, was feasible with GC/FID, GC/PD-ECD and GC/MSD. This result will be a guide of further study on total isocyanate analysis.

Key Words : total isocyanate, TDI, MDI, HDI, urethane, gas chromatography

접수일 : 2006년 2월 7일, 채택일 : 2006년 8월 7일

* 교신저자 : 고상백 (강원도 원주시 일산동 162번지 연세대학교 원주의과대학 예방의학 교실,

Tel: 033-741-0345, Fax: 033-747-0409, E-mail: kohhj@yonsei.ac.kr)

I. 서론

4,4'-메틸렌디페닐 디이소시아네이트(4,4'-MDI) 및 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(1,6-HDI)를 포함한 이소시아네이트류는 전 세계적으로 많이 사용되고 있고, 경제협력 개발기구 (Organization for Economic Cooperation and Development, OECD)의 high production volume (HPV) 화학물질 목록에 등록되어 있다(OECD, 2004). 이소시아네이트류는 살충제, 제초제 등 카바메이트 계열의 농약 제조, 인조가죽, 탄력섬유, 도료, 접착제, 폴리우레탄 및 플라스틱 등에 사용되고 있다(Bernstein, 1982; NTP, 2002). 톨루엔 디이소시아나산(TDI)은 2,4-TDI와 2,6-TDI 등 크게 두개의 이성체가 존재하는데, 공업용으로 사용되는 TDI는 2,4-TDI : 2,6-TDI의 함유비율이 99.5% : 0.5%, 80% : 20% 및 65% : 35%인 것 중에서 95% 이상은 80% : 20% 비율이다(WHO, 1987). 그렇지만 두 이성체의 입체적 위치 및 증기압의 차이로 인해서 2,4-TDI보다 2,6-TDI가 더 많이 기체화하며, 실제로도 포집하여 분석하였을 때 2,6-TDI가 더 많이 검출된다(Rando 등, 1984). 최근의 연구에서도 2,6-TDI의 기중농도가 2,4-TDI보다 10배 이상 많이 검출되었다(박근철, 2003).

2,4-TDI에 노출되었을 경우 피부, 눈 및 호흡기계의 염증, 천식, 폐기능의 감소, 기관지염, 폐부종, 오심 및 구토 등을 유발한다(IHS, 1988; Sittig, 1985). 국제암연구기구(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 발암성에 대해서 TDI는 Group 2B, 4,4'-MDI는 Group 3으로 지정하였고(IARC, 1999a; IARC, 1999b), 국립독물학프로그램(National Toxicology Program, NTP)에서는 TDI를 Group B로 지정하였다(NTP, 2005). 인도 보팔시의 Union Carbide 공장에서 1984년 12월에 발생한 이소시아네이트 유출사건으로 수천명의 사상자가 발생한 이후 연구의 필요성이 더 커져서 지금까지 많은 연구가 진행되고 있다. 미국정부산업위생전문가협회(American Conference of Governmental Industrial Hygienist, ACGIH)에서는 메틸 이소시아네이트(MIC)에 대한 Threshold Limit Value-Time Weighted Average (TLV-TWA)를 0.02 ppm (0.047 mg/m³)으로 권고하고, 2,4-TDI나 2,6-TDI에 대한 TLV-TWA를 0.005 ppm (0.036 mg/m³), MDI에 대한 TLV-TWA를 0.005 ppm (0.051 mg/m³), 그리고 HDI에 대한 TLV-TWA를 0.005 ppm (0.034 mg/m³)으로 권고하고 있다(ACGIH, 2005). 또한, 우리나라의 노동부에서도 2,4-TDI 및 4,4'-MDI에 대한 노출기준을 0.005 ppm으로 설정하고 있다(노동부, 2002). 영국보건안전청에서는 이소시아네이트의 소중합체나 고분자에 대한 유해성을 감안하여 허용기준치를 이소시아네이트기의 수에 근거하여 0.02 mg NCO/m³ (STEL 0.07 mg NCO/m³)으로 정하였다(HSE, 1987). 이것은 이소시

아네이트의 유해성이 반응성이 큰 -NCO기에 있기 때문에 dimer, trimer 등으로 중합된 형태에 대해서도 규제하는 것이다. 따라서 앞으로의 연구는 총이소시아네이트 분석에 대하여 진행되어야 할 것이다.

이소시아네이트류의 연구 초기에는 방향족 디이소시아네이트의 분석을 위해 임핀저로 이소시아네이트를 포집한 후 발색시켜 분광광도계로 분석하였다(Marcali, 1957). 최근에는 이러한 임핀저 포집방법 대신 코팅 필터를 이용한 포집방법을 많이 사용하고 있다(Mao 등, 2000). 이러한 분석법 중 1-(2-pyridyl)piperazine을 코팅한 유리섬유필터를 사용하여 디이소시아네이트를 포집하여 고속액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC)/자외선검출기(ultra violet detector, UVD)법이나 형광검출기(fluorescence detector, FD)법으로 분석하는 방법이 있다(OSHA, 1989). 그리고, 임핀저로 디이소시아네이트를 포집하여 요소 유도체로 만들어서 HPLC/전기화학검출기(electrochemical detector, ECD) 및 HPLC/UVD로 분석하는 방법이 있으며(NIOSH, 1994), 그 외에도 임핀저로 포집하여 이소시아네이트를 tryptamine 유도체화하여 HPLC/FD법이나 ECD법으로 분석하는 방법이 있다(NIOSH, 1998). 이전까지는 이소시아네이트 각각을 분석하는 방법들에 대해서 연구되어졌지만, 최근 NIOSH에서는 9-anthracenylmethyl 1-piperazinecarboxylate를 이용하여 유도체화한 후 sodium thiomethoxide와 반응시켜서 생성된 9-anthracenylmethyl methyl sulfide를 HPLC/UVD · FD로 분석하는 총이소시아네이트 분석방법에 대하여 연구하고 있지만, 복잡한 분석과정, 이물질에 의한 간섭, 수율 등의 문제를 갖고 있다(노영만, 1999; Roh, 2000).

본 연구에서는 이소시아네이트 중 2,4-TDI, 2,6-TDI, 4,4'-MDI 및 1,6-HDI를 2-클로로벤질 알코올(2-CBA) 및 2,4-디클로로벤질 알코올(2,4-DCBA)과 합성시켜 생성된 우레탄 유도체의 가수분해물을 분석하는 방법으로서, 간편한 기체크로마토그래피(gas chromatography, GC)/불꽃이온화검출기(flame ionization detector, FID), GC/펄스방전이온화전자포획검출기(pulsed discharge ionization detector-electron capture detector, PD-ECD) 및 GC/질량 검출기(mass selective detector, MSD) 3가지 방법으로 분석하는 총이소시아네이트 분석 방법의 타당성과 현장적용의 가능성을 보고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료 및 기기

본 연구에 사용된 벤질 알코올(99%, BA), 염화벤질(99%,

BC), 2-CBA (99 %), 2,4-DCBA (99 %), 1-펜탄올 (99.9 %), 염산(35 %), 황산(97 %), 염화나트륨 (99 %), 황산나트륨(99 %), 노말헥산(95 %), 톨루엔 (99.8 %), 노말부탄올(99.9 %) 및 메틸이소부틸 케톤(99 %, MIBK), 메틸셀로솔브(99.9 %), 에틸셀로솔브 (99 %), 부틸 셀로솔브(99 %), 2,4-TDI (98 %), 2,6-TDI (97 %), 4,4'-MDI (98 %) 및 1,6-HDI (98 %)는 Aldrich사(USA)에서, 아세토니트릴(99.9 %, ACN)은 Fisher

scientific사(USA)에서, 메탄올(99.8 %)은 EM사(USA)에서 각각 구입하여 사용하였다. 또한, 물은 Banstead사(USA)의 초순수제조장치를 사용하여 증류 및 탈이온화한 정제수를 사용하였다.

합성한 우레탄의 확인을 위한 얇은막 크로마토그래피 (thin-layer chromatography, TLC) 방법은 silicagel 60F-254 (Merck, Germany)를 사용하였고 검출은 자외선 램프를

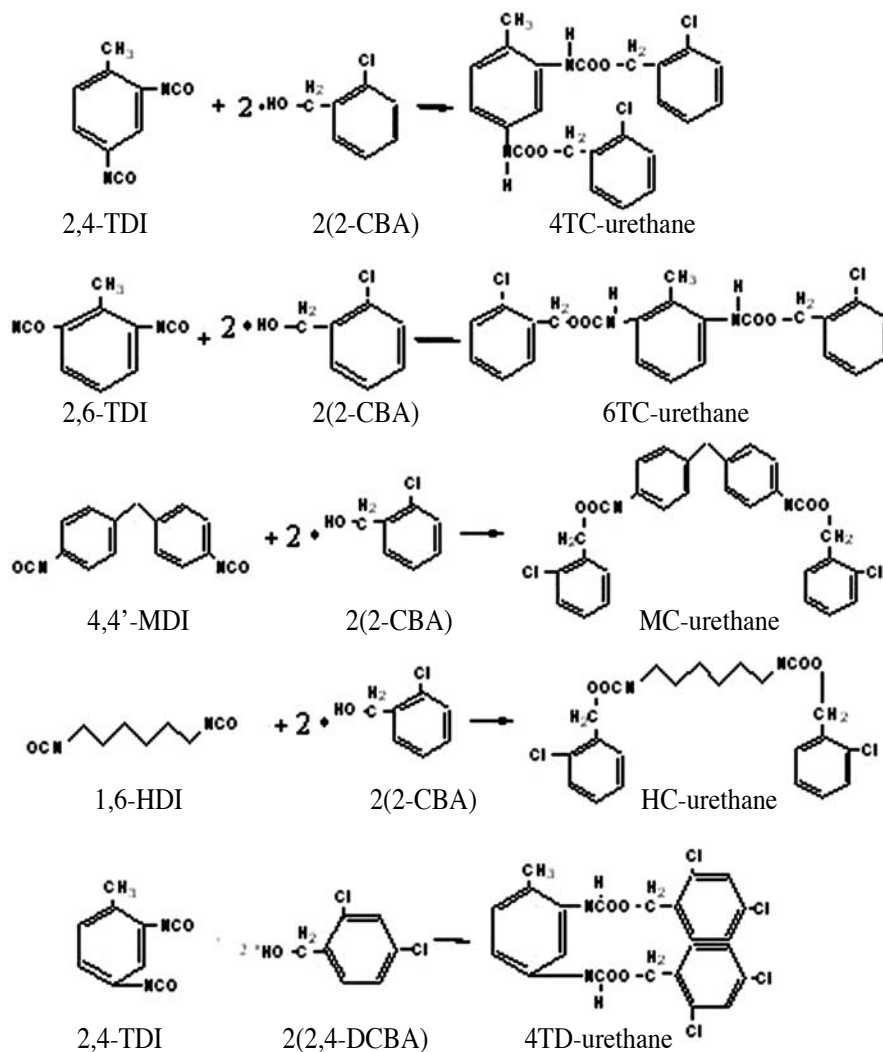


Fig. 1. synthesis of 4TC urethane, 6TC urethane, MC urethane, HC urethane and 4TD urethane

Table 1. Analytical parameters of HPLC/UVD for urethane purity

Description	Condition
Detector	Ultraviolet Detector
Detection wavelength	210nm
Injection volume	1 ~5 uL
Flow rate	1.0ml/min
Column	Discovery ODS(250×4.5×5, 120 Å, endcapped)
Column Temperature	40 °C
Mobile Phase	MeOH

이 용 하였다. 2-CBA 및 2,4-DCBA의 분석은 GC/FID (Hewlett Packard 5890 series II, USA)와 GC/PD-ECD (PD-C2, Valco, USA), 그리고 GC/MSD (HP 5972 series, USA)를 사용하였다. 또한, 우레탄의 분석을 위해 UV-spectrophotometer (Shimadzu UV-160A, Japan)를 사용하였다.

2. 연구 방법

이소시아네이트류와 알코올류를 반응시켜서 우레탄이 합성되고, 잔여 알코올은 감압 건조시켜서 제거하면 고분자의 우레탄만 남게 된다. 남은 우레탄을 가수분해하면 알코올이 정량적으로 다시 생성되는데, 이 알코올을 GC로 분석하여 이소시아네이트의 양을 평가하였다.

현장 적용에서는 유리섬유필터에 알코올을 코팅하여 포집한 후 필터를 감압건조처리하여 잔여 알코올을 제거한 후 필터에 그대로 잔존하는 우레탄을 최적의 조건으로 가수분해하여 생성된 알코올을 분석하여 대기중의 이소시아네이트의 양을 평가하였다.

1) 우레탄의 합성 및 TLC에 의한 확인

이소시아네이트류(2,4-TDI, 2,6-TDI, 4,4'-MDI 및 1,6-HDI)와 알코올류(2-CBA 및 2,4-DCBA)를 약 1 mole : 5 mole의 비율로 노말헥산 용매 하에서 60℃ 중탕하여 2,4-toluene di-2-chlorobenzyl urethane (4TC-urethane), 2,6-toluene di-2-chlorobenzyl urethane (6TC-urethane), 4,4'-methylene-diphenyl di-2-chlorobenzyl urethane (MC-urethane), 1,6-hexamethylene-di-2-chlorobenzyl urethane (HC-urethane) 및 2,4-toluene-di-2,4-dichlorobenzyl urethane (4TD-urethane)을 합성하였다. 이후 약 24시간 가량 냉장 보관하여 재결정화한 후 감압여과하면서 60℃의 노말헥산으로 2회 세정하였다. 이소시아네이트류와 알코올류가 반응하여 생성된 우레탄의 합성 수율은 두 물질이 완전히 반응했을 때의 중량을 기준으로 하여 구하였다. 각 우레탄의 합성 구조식은 Fig. 1과 같다.

합성한 다섯 종류의 우레탄을 TLC로 확인하기 위하여 이소시아네이트류를 아세톤에 용해시켜서 2,4-TDI와 2,6-TDI는 1 mg/mL 그리고 4,4'-MDI와 1,6-HDI는 10 mg/mL를 제조하고 알코올류와 우레탄류는 아세톤에 용해시켜서 각각 10 mg/mL를 제조하였다. 제조한 용액을 TLC 판에 점적한 후에 전개용매로 아세톤과 톨루엔이 1:0, 1:1, 1:2, 0:1 (v/v)의 비율로 섞인 혼합용매를 사용하여 전개시킨 후 자외선램프로 확인하여 각각의 지연지수(retardation factor, Rf)를 확인하였다.

2) 우레탄의 순도 확인

합성한 우레탄류의 순도를 확인하기 위하여 두 우레탄의 메탄올 용액을 제조하여 HPLC/UV로 분석하여 주 피크와 나머지 작은 피크들의 면적을 계산하여 우레탄의 순도를 계산하였다. HPLC/UV의 분석조건은 Table 1과 같다.

3) 2-CBA와 우레탄의 감압건조 조건 설정

노말헥산에 용해시킨 2-CBA 10 mg/mL 용액과 메탄올에 용해시킨 각각의 우레탄 5 mg/mL 용액을 유리섬유필터에 코팅하였다. 대기중 이소시아네이트가 포집되면서 2-CBA와 반응하여 바로 우레탄이 생성되고 잔여 2-CBA는 건조시켜서 제거한 후 남아있는 우레탄을 가수분해하여 생성되는 2-CBA를 MIBK 또는 에틸셀로솔브로 탈착하여 GC/PD-ECD로 분석하였다. 그리고 동일한 건조 조건에서 합성된 우레탄은 함량변화가 없는 최적의 조건을 구하기 위하여 유리섬유필터에 코팅한 2-CBA와 4TC-urethane, 6TC-urethane, MC-urethane 및 HC-urethane을 각각 70℃ 및 87℃에서 20 mmHg로 0, 1, 2, 3 시간 동안 건조하여 전과 후에 각각 MIBK 및 아세토니트릴로 탈착하여 GC/PD-ECD 및 UV-spectrophotometer로 분석하여 최적의 조건을 설정하였다.

4) 우레탄의 가수분해

(1) 2-CBA 유도체 우레탄류의 가수분해

① MIBK 추출법에 의한 분석

4TC-urethane에 대한 가수분해는 산의 종류와 산성 용액의 농도 등의 조건으로 상온(25℃)에서 실시하였다. 가수분해에 사용된 산은 HCl과 H₂SO₄이고, 산의 농도는 각각 1, 3, 5 N이었다.

먼저, 메탄올 용매의 4TC-urethane 용액을 산 용매에 넣어서 0.5 mg/mL를 제조하여 30분간 흔들어서 가수분해한다. 추출용매는 노말헥산, 펜탄올 및 MIBK를 사용하여 2-CBA의 추출실험을 하여 선정하였고, 내부표준물질로서 BA를 사용하였고, 염색제인 염화나트륨 0.5 g을 넣은 후 10분간 흔들어서 다음에 상층액 1 mL를 취하여 다른 바이알에 넣는다. 여기에 황산나트륨 0.2 g을 넣고, 10분간 흔든 후에 GC/FID로 정량분석하고 GC/MSD로 확인하였다.

② 에틸셀로솔브 용매를 사용한 직접분석

우레탄류의 에틸셀로솔브 용액 10 mg/mL 0.1 mL에 0.1 N HCl 용액 0.7 mL, 1.0 mL 그리고 1.3 mL를 추가한 후 에틸셀로솔브를 첨가하여 총량 2 mL를 제조하였다. 상온에서 30분간 흔들어서 가수분해하였다. 여기에 암모니아수를 첨가하여 중화시킨 후 GC/FID 및 GC/MSD로 분석하였다. 그리고, 혼

합된 우레탄의 가수분해를 위해 4TC-urethane : 6TC-urethane, HC-urethane : MC-urethane 그리고, 4TC-urethane : MC-urethane 을 8:2, 5:5, 3:7 및 1:9 (w/w) 의 비율로 섞은 혼합 우레탄 용액 10 mg/mL 0.1 mL에 에틸셀로솔브 1.2 mL와 0.1 N HCl 용액 0.7 mL를 첨가한 후 동일한 방법으로 가수분해 및 중화하여 GC/FID로 정량분석하고 GC/MSD로 확인하였다.

(2) 2,4-DCBA 유도체 우레탄의 가수분해

① MIBK 추출법에 의한 분석

2-CBA에 비해서 GC/PD-ECD에 감도가 높은 2,4-DCBA의 적용을 위해서 4TD-urethane의 가수분해는 산의 종류와 산성 용액의 농도 등의 조건으로 상온 (25 °C) 및 중탕 (87 °C 및 95 °C)에서 실시하였다. 가수분해에 사용된 산은 HCl과 H₂SO₄이었고, 산의 농도는 각각 1, 3, 5N이었다.

먼저, 메탄올 용매의 4TD-urethane 10 mg/mL을 산 용매에 넣어서 0.5 mg/mL을 제조하여 30분간 흔들어서 가수분해한 후에 2-CBA 유도체 우레탄과 같은 과정을 거쳐서 GC/FID로 분석하였다. 그리고, 87 °C 및 95 °C 중탕하여 시간별로 4TD-urethane을 가수분해하여 동일한 방법을 통해 분석하였다. 또한, 4TD-urethane을 부탄올, 아세톤, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 및 부틸셀로솔브에 용해시켜서 제조한 10 mg/mL 용액 0.1 mL와 1 N HCl 용액 1.9 mL를 혼합하였다. 여기에 부탄올, 아세톤, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 및 부틸셀로솔브를 0.1 mL, 0.4 mL 및 0.9 mL 가량 첨가하여 총량 2 mL를 만든 후 가수분해하여 동일한 과정을 통해 분석하였다. 그리고, 아세톤 용매하에서 95 °C 중탕하여 시간별로 가수분해하여 동일한 과정을 통해 분석하였다.

② 에틸셀로솔브 용매를 사용한 직접분석

4TD-urethane을 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 및 부틸셀로솔브에 용해시켜서 제조한 10 mg/mL 용액 0.1 mL와 1 N HCl 용액 1.9 mL를 혼합한 후 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 및 부틸셀로솔브를 0.9 mL 첨가하여 95 °C에서 중탕하여 시간별로 가수분해하였다. 여기에 암모니아수를 첨가하여 중화시킨 후 GC/FID로 분석하였다.

5) 2-CBA 및 2,4-DCBA의 GC/FID 및 GC/PD-ECD 분석

다섯 종류의 우레탄들이 가수분해되어 생성된 2-CBA를 분석하기 위해 먼저 MIBK(내부표준물질 : BA 500 mg/L)에 2-CBA를 용해시켜서 2.5, 5, 10, 50, 100, 500, 1,000 mg/L을 제조하고, 2,4-DCBA를 용해시켜서 10, 50, 100, 500, 1000 mg/L을 제조하여 GC/FID로 분석하고 내부표준물질의 피크 면적으로 보정한 값을 사용하여 검량선을 작성하였다. 그리고, 합

성한 우레탄들을 각 조건별로 가수분해한 것을 GC/FID로 분석하여 검량선에 적용하여 정량적으로 분석하였다. 검출한계(limit of detection, LOD)는 NIOSH에서 제시한 방법에 따라 산출하였다(NIOSH, 1995).

그리고, MIBK(내부표준물질 : BC 500 mg/L)에 2-CBA를 용해시켜서 10, 100, 500 mg/L을 제조하고, 2,4-DCBA를 용해시켜서 0.25, 0.5, 1, 10, 100 mg/L을 제조하여 GC/PD-ECD로 분석하여 내부표준물질의 피크 면적으로 보정한 값을 사용하여 검량선을 작성하였고, 검출한계(limit of detection, LOD)는 GC/FID에서의 방법과 동일한 방법으로 구하였다. GC/FID 및 GC/PD-ECD의 분석조건은 Table 2와 같다.

6) 2-CBA의 GC/MSD 분석

2-CBA, 4TC-urethane, 6TC-urethane, MC-urethane, HC-urethane 및 우레탄이 가수분해되어 생성된 2-CBA를 분석하기 위해 먼저 2-CBA 표준물질을 분석한 후 4TC-urethane, 6TC-urethane, MC-urethane, HC-urethane 및 각 우레탄의 가수분해물을 분석하였다. GC/MSD의 분석조건은 Table 2와 같다.

III. 결과

1. 우레탄의 합성 및 TLC에 의한 확인

이소시아네이트류와 알코올류를 반응시켜 4TC-urethane, 6TC-urethane, MC-urethane, HC-urethane 및 4TD-urethane이 생성되었으며 백색의 고체상 결정이었다. 4TC-urethane, 6TC-urethane, MC-urethane, HC-urethane 및 4TD-urethane의 합성수율은 각각 71.7 %, 79.6 %, 92.5 %, 96.9 % 및 90.6 %이었으며, 융점은 모두 245 °C 이상이었다.

TLC 판에 각각의 이소시아네이트, 알코올 및 우레탄을 점적한 후 전개용매별로 전개시켜서 각 물질이 전개된 것을 확인하여 Table 3과 같은 결과가 나왔으며, 비극성 용매인 톨루엔이 더 많이 포함된 전개용매에서 더 작은 R_f값이 나오는 것을 확인할 수 있었다. 2,4-TDI, 2,6-TDI, 4,4'-MDI, 1,6-HDI는 점적부위로부터 거의 전개되지 않았으며, 알코올류와 우레탄류는 전개되어 원 모양으로 나타났다.

2. 우레탄의 순도

4TC-urethane, 6TC-urethane, MC-urethane, HC-urethane 및 4TD-urethane의 순도를 확인한 결과 각각 99.9 %, 99.9 %, 99.9 %, 99.5 % 및 98.9 %의 순도를 나타내었다.

3. 최적의 감압건조 조건

70 °C 및 20 mmHg의 조건에서 유리섬유필터에 코팅된 2-CBA를 시간별로 처리하여 GC/PD-ECD로 분석한 결과 3시간 동안 건조시킨 경우에도 1 % 가량이 남아있었고, 87 °C 및 20 mmHg의 조건에서 유리섬유필터에 코팅된 2-CBA는 1시간 이상 처리하였을 경우 모두 제거되어 유리섬유필터에는 남아있지 않았다. 또한 87 °C 및 20 mmHg의 조건에서 4TC-urethane, 6TC-urethane, MC-urethane, HC-urethane을 3시간 동안 건조시 함량변화가 없었다.

4. 우레탄의 가수분해

1) 2-CBA 유도체 우레탄류의 가수분해

(1) 추출법에 의한 분석

합성된 4TC-urethane을 산의 종류와 산성 용액의 농도 등의 조건에 따라 가수분해하여 GC/FID로 분석하여 Table 4와 같이 정량적으로 나타내었으며 GC/MSD로 확인하였다. 추출용매별 추출율은 노말헥산이 53.6 ± 4.8 %, 펜탄올이 96.1 ± 3.4 % 그리고 MIBK가 101.5 ± 3.8 %로 나타내었으며 (n=5) 추출율이 가장 좋은 MIBK를 추출용매로 선정하여 실

Table 2. Analytical parameters of GC/FID, GC/PD-ECD and GC/MSD for 2-CBA and 2,4-DCBA

Description	Condition		
Detector	FID	PD-ECD	MSD
Injection volume		1.0 uL	
Column	BP-21 (25 m × 0.32 mm × 0.25 μm), polar	BP-21 (25 m × 0.32 mm × 0.25 μm), polar	DB-WAXetr (30 m × 0.25mm × 0.25 μm), high polarity
Carrier gas	N ₂	He	He
Split ratio	1.7 : 60	splitless	Purge vent : 3.5 mL/min split vent : 16.3 mL/min
Range(10 ^N)	0	0	—
Gas flow rate	1.7 mL/min	1.7 mL/min	1.47 mL/min
Temperature	Oven 70 °C for 1 min 20 °C/min to 230 °C for 5 min Injector temp.: 100 °C Detector temp.: 240 °C	Oven 70 °C for 1 min 10 °C/min to 230 °C for 5 min(2-CBA) Oven 70 °C for 1 min 20 °C/min to 230 °C for 5 min(2,4-DCBA) Injector temp.: 100 °C Detector temp.: 250 °C	Oven 60 °C for 2 min 10 °C/min to 240 °C for 4 min Injector temp.: 240 °C Detector temp.: 280 °C

Table 3. Rf values of isocyanates, alcohols and urethanes according to developing solvents

	Developing solvent (acetone : toluene, v/v)			
	1 : 0	1 : 1	1 : 2	0 : 1
2,4-TDI	0	0	0	0
2,6-TDI	0	0	0	0
4,4'-MDI	0	0	0	0
1,6-HDI	0	0	0	0
2-CBA	0.694	0.662	0.644	0.129
2,4-DCBA	0.466	0.333	0.173	0.156
4TC-urethane	0.764	0.681	0.603	0.086
6TC-urethane	0.714	0.667	0.575	0.087
MC-urethane	0.726	0.652	0.653	0.087
HC-urethane	0.694	0.639	0.630	0.086
4TD-urethane	0.554	0.387	0.203	0.077

험하였다. 다른 우레탄에 대해서 적용하였지만 만족할만한 결과가 나오지 않아서 셀로솔브 용매를 사용하는 방법을 적용하였다.

(2) 에틸셀로솔브 용매를 사용한 직접분석

4TC-urethane, 6TC-urethane, MC-urethane, HC-urethane 및 혼합 우레탄을 가수분해하여 GC/FID로 분석하여 Table 5 및 Table 6과 같이 정량적으로 나타내었으며 GC/MSD로 확인하였다.

2) 2,4-DCBA 유도체 우레탄의 가수분해

(1) MIBK 추출법에 의한 분석

메탄올 용매의 4TD-urethane을 산 용매에 넣어서 87 °C 중탕하에서 조건별로 가수분해한 4TD-urethane의 가수분해율은 Table 7과 같이 43.2 % ~ 65.9 %로 나타내었으며 1N HCl을 사용하여 87 °C로 1시간 동안 중탕한 것의 가수분해율이 가장 좋았다. 그리고, 95 °C 중탕하여 시간별로 4TD-urethane을 가수분해한 결과는 가수분해율이 25.9 % ~ 49.6 %로 87 °C로 중탕한 것보다 낮게 나타내었으며 1N HCl을 사용하여 95 °C로 1시간 동안 중탕한 것의 가수분해율이 가장 좋았다.

4TD-urethane을 부탄올에 용해시킨 후 용매를 추가로 첨가하여 용해도를 높인 후 가수분해한 결과는 53.7 % ~ 60.7 %로 나타내었으며 용매를 추가로 0.9 mL 첨가한 경우가 가장 좋았다. 그리고 아세톤에 용해시켜서 용매를 추가로 첨가하여 용해도를 높인 후 가수분해한 결과는 66.1 % ~ 76.9 %로 나타내었으며 용매를 추가로 0.9 mL 첨가한 경우가 가장 좋았다. 아세톤 용매하에서 0.9mL 아세톤을 추가로 첨가한 후 95 °C 중탕하여 4TD-urethane을 시간별로 가수분해한 결과는 76.9 % ~ 126.1 %로 나타내었으며 1시간 처리시의 가수분해율이 95.9 %로 가장 좋았다.

메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브 및 부틸 셀로솔브에 4TD-urethane을 용해시킨 후 가수분해하여 MIBK로 추출하여 분석한 결과는 Table 8과 같이 57.3 % ~ 58.2 %로 나타내었다.

(2) 에틸셀로솔브 용매를 사용한 직접분석

메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브 및 부틸 셀로솔브에 4TD-urethane을 용해시킨 후 95 °C 중탕하여 시간별로 가수분해한 후 하이드록시 나트륨으로 중화시킨 후 추출과정을 거치지 않고 직접 GC분석한 가수분해율은 Table 9와 같이 34.5 % ~ 50.8 %로 나타내었으며 메틸셀로솔브를 사용하고 1시간 동

Table 4. Recovery rates of 2-CBA by hydrolysis of 4TC-urethane according to hydrolysis solvents by GC/FID

(N=5)

Hydrolysis solvent	Rates of hydrolysis(Mean \pm S.D), %
1N HCl	101.06 \pm 4.69 %
3N HCl	99.70 \pm 3.84 %
5N HCl	100.59 \pm 4.17 %
1N H ₂ SO ₄	98.14 \pm 3.42 %
3N H ₂ SO ₄	101.26 \pm 3.36 %
5N H ₂ SO ₄	99.89 \pm 4.87 %

Table 5. Rates of hydrolysis for urethanes according to 0.1 N HCl addition amount by ethyl cellosolve solvent method

(N=5)

Urethane	Rates of hydrolysis(Mean \pm S.D), %		
	HCl add 0.7 mL	HCl add 1.0 mL	HCl add 1.3 mL
4TC-urethane	102.4 \pm 1.7	100.9 \pm 4.1	110.4 \pm 1.4
6TC-urethane	109.7 \pm 12.8	106.5 \pm 9.2	111.3 \pm 1.4
MC-urethane	99.2 \pm 6.8	99.9 \pm 5.9	—
HC-urethane	107.2 \pm 9.5	107.8 \pm 5.8	102.2 \pm 6.9

Table 6. Rates of hydrolysis for composit urethanes according to 0.1 N HCl by ethyl cellosolve solvent method

(N=5)

Composite urethanes rate	Rates of hydrolysis(Mean \pm S.D), %		
	4TC-U. : 6TC-U.	HC-U. : MC-U.	4TC-U. : MC-U.
8 : 2	103.9 \pm 7.7	—	—
5 : 5	103.9 \pm 4.3	101.4 \pm 6.4	100.7 \pm 4.6
3 : 7	—	99.3 \pm 4.5	100.0 \pm 2.3
1 : 9	106.7 \pm 5.6	96.8 \pm 1.7	96.9 \pm 3.1

안 처리한 경우의 가수분해율이 가장 좋았다.

5. 2-CBA 및 2,4-DCBA의 GC/FID 및 GC/PD-ECD 분석

GC/FID로 분석시 내부표준물질인 벤질 알코올의 머무름 시간은 6.7분대였고, 2-CBA 및 2,4-DCBA의 머무름 시간은 각각 8.2분 및 9.6분이었다. 또한, 4TC-urethane, 6TC-urethane, MC-urethane 및 HC-urethane을 가수분해하여 분석한 결과 2-CBA와 동일한 머무름 시간인 8.2분대에서 피크가 발생하였다. 2-CBA 및 2,4-DCBA를 GC/FID로 분석한 크로마토그램은 Fig. 2와 같고, 2-CBA 및 2,4-DCBA를 GC/FID로 분석하여 작성한 검량식은 각각 $y=7680x - 10888$ ($R^2=0.9999$) 및 $y=6801.5x - 99813$ ($R^2=0.9995$)이었다. 그리고 NIOSH 방법에 의해서 구한 2-CBA 및 2,4-DCBA의 검출한계는 각각 $9.69 \mu\text{g/mL}$ 및 $32.7 \mu\text{g/mL}$ 이었다.

GC/PD-ECD로 분석시 내부표준물질인 염화 벤질의 머무름 시간은 2-CBA의 분석조건에서는 6.0분대였고, 2,4-

DCBA의 분석조건에서는 4.6분대였으며, 2-CBA 및 2,4-DCBA의 머무름 시간은 각각 12.9분 및 9.7분이었다.

2-CBA 및 2,4-DCBA를 GC/PD-ECD로 분석한 크로마토그램은 Fig. 3과 같고, 2-CBA 및 2,4-DCBA를 GC/PD-ECD로 분석하여 작성한 검량식은 각각 $y=2513.8x - 2262.1$ ($R^2=0.9999$) 및 $y=268053x - 51780$ ($R^2=0.9999$)이었다. 그리고 NIOSH 방법에 의해서 구한 2-CBA 및 2,4-DCBA의 검출한계는 각각 $11.0 \mu\text{g/mL}$ 및 $0.63 \mu\text{g/mL}$ 이었다.

6. 2-CBA의 GC/MSD 분석

2-CBA, 4TC-urethane, 6TC-urethane, MC-urethane, HC-urethane의 GC/MSD의 scan mode에서의 머무름 시간은 각각 15.8, 16.3, 16.4, 16.4분 및 16.4분이었다. 그리고, 4TC-urethane, 6TC-urethane, MC-urethane 및 HC-urethane을 분석한 결과 네 우레탄의 분자량인 459, 459, 535 및 453과 유사한 $m/z = 453, 457, 534$ 및 458이 나왔으며 우레탄이 가수분해되어 생성되는 2-CBA의 분자이온인 142가 분석되었다. 그리

Table 7. Rates of hydrolysis for 4TD-urethane according to hydrolysis solvents and treatment time at 87 °C

(N=5)

Hydrolysis solvent	Rates of hydrolysis(Mean \pm S.D), %		
	0 hr	1 hr	2 hr
1N HCl	49.4 \pm 2.1	65.9 \pm 15.7	53.8 \pm 10.3
3N HCl	57.4 \pm 11.1	45.7 \pm 0.7	49.5 \pm 4.2
5N HCl	52.4 \pm 1.5	43.7 \pm 1.9	43.2 \pm 5.0
1N H ₂ SO ₄	47.4 \pm 0.7	49.6 \pm 0.6	54.3 \pm 3.5
3N H ₂ SO ₄	47.0 \pm 1.8	54.2 \pm 8.6	55.0 \pm 1.4
5N H ₂ SO ₄	52.4 \pm 3.3	52.8 \pm 2.7	56.1 \pm 5.1

Table 8. Rates of hydrolysis for 4TD-urethane according to cellosolves by MIBK extraction method

(N=5)

Kind of cellosolve Cellosolve add(0.9ml)	Rates of hydrolysis(Mean \pm S.D), %	
Methyl cellosolve	57.3 \pm 2.8	
Ethyl cellosolve	57.5 \pm 0.9	
Butyl cellosolve	58.2 \pm 2.4	

Table 9. Rates of hydrolysis for 4TD-urethane according to cellosolves and treatment time at 95 °C by ethyl cellosolve solvent method

(N=5)

Hydrolysis solvent(1N HCl)	Rates of hydrolysis(Mean \pm S.D), %		
	0hr	1hr	2hr
Methyl cellosolve	50.4 \pm 14.9	50.8 \pm 20.2	47.2 \pm 4.4
Ethyl cellosolve	34.5 \pm 2.6	37.9 \pm 1.7	37.7 \pm 0.4
Butyl cellosolve	36.7 \pm 5.1	44.6 \pm 2.8	47.7 \pm 2.3

Chromatogram showing detector response versus retention time. The x-axis is labeled "Retention Time" and ranges from 0.00 to 22.00 minutes. The y-axis ranges from 92.840 to 604.840. Major peaks are labeled with their retention times: 1.35, 2.35, 2.84, 3.45, 3.65, 5.30 (labeled B.C), 6.20, 7.02, 12.90 (labeled 2-CBA), and 14.49.

The figure displays four mass spectrometry plots arranged in a 2x2 grid, all for sample 040514-6.D.

- Top-left plot:** Total Ion Chromatogram (TIC) titled "TIC: 040514-6.D". The y-axis is "Abundance" (0 to 30,000) and the x-axis is "Time-->" (6.00 to 18.00 minutes). A single sharp peak is visible at 15.891 minutes.
- Top-right plot:** Mass spectrum titled "Scan 936 (15.891 min): 040514-6.D". The y-axis is "Abundance" (0 to 70,000) and the x-axis is "m/z-->" (40 to 220). Major peaks are labeled at m/z 77, 107, and 142.
- Bottom-left plot:** Mass spectrum titled "Scan 1307 (16.096 min): 040514-6.D". The y-axis is "Abundance" (0 to 5,000) and the x-axis is "m/z-->" (40 to 320). Major peaks are labeled at m/z 77, 107, and 142. Other smaller peaks are labeled at 51, 63, 89, 125, 196, 301, and 334.
- Bottom-right plot:** Reference mass spectrum titled "Scan 1307 (16.096 min): 4TCO(16.D)". The y-axis is "Abundance" (0 to 25,000) and the x-axis is "m/z-->" (70 to 150). Major peaks are labeled at m/z 77, 107, and 142.

Fig. 4. TIC mode chromatograms of standard 2-CBA and SIM mode chromatogram of hydrolysate of urethane by GC/MSD

IV. 고찰

본 연구는 2,4-TDI, 2,6-TDI, 4,4'-MDI 및 1,6-HDI를 2-CBA 또는 2,4-DCBA와 반응시켜서 4TC-urethane, 6TC-urethane, MC-urethane, HC-urethane 및 4TD-urethane을 형성한 후에 잔여 알코올은 제거하고, 우레탄을 가수분해하여 생성되는 2-CBA 및 2,4-DCBA를 GC/FID, GC/PD-ECD 또는 GC/MSD 중 편리한 분석기기를 사용하여 간편하게 분석하는 방법에 대한 연구이다. 이소시아네이트 한 분자와 알코올 두 분자가 결합하여 4TC-urethane, 6TC-urethane, MC-urethane, HC-urethane 및 4TD-urethane이 형성되기 때문에 합성시 알코올을 몰비로써 5배 가량 많이 사용하였다. 합성된 우레탄을 확인하기 위하여 TLC 및 융점 측정을 하였는데, 융점 측정은 여건상 245 °C까지 측정하였으나 본 연구에서 합성된 우레탄은 융점이 최소 245 °C 이상인 것으로 생각된다.

우레탄의 가수분해는 먼저 4TC-urethane에 대해서 실험하였는데, 농도별 염산 및 황산을 사용한 결과 모두 좋은 가수분해율을 보여서 저렴하고 일반적으로 많이 사용되는 염산을 선택하였고, 이후 농도를 더 낮춰서 실험한 결과 0.1 N 염산도 가수분해에 문제가 없어서 이후의 실험은 주로 0.1 N 염산을 사용하였다. 2-CBA에 대한 적용이 끝난 후 GC/ECD에 감도가 더 좋은 2,4-DCBA를 적용해보기 위해서 2,4-TDI와 반응시켜서 연구를 적용해 보았으나 만족할만한 수준의 결과를 얻지 못하여 시도에 그쳤다. 추후 2,4-DCBA 이외에도 많은 알코올류를 적용해서 연구하면 좋은 결과가 나올 것으로 생각된다.

GC/FID, GC/PD-ECD 및 GC/MSD에 의한 2-CBA의 최저 분석농도는 각각 2.5 µg/mL, 10 µg/mL 및 0.01 µg/mL이었다. 이 최저 분석농도와 1.5 L/min의 유량으로 6시간 포집하고 최저 분석농도를 기준으로 하였을 때 본 분석방법에 의한 대기 중의 최저 2,4-TDI의 분석 가능농도는 각각 5.67 µg/m³, 22.7 µg/m³ 및 0.0227 µg/m³으로써 ACGIH의 2,4-TDI에 대한 TLV-TWA (ACGIH, 2002)인 0.005 ppm (36 µg/m³)보다 낮으므로 2,4-TDI, 2,6-TDI, 4,4'-MDI 및 1,6-HDI 동시분석에 관한 새로운 분석법으로 가능하다. 또한, GC/FID 및 GC/PD-ECD에 의한 2,4-DCBA의 최저 분석농도는 각각 10 µg/mL 및 0.25 µg/mL으로써 GC/PD-ECD에 대한 감도는 높은 편이어서 좀 더 연구를 수행하여 적용이 된다면 효용성이 높을 것으로 생각된다.

작업현장에서 사용되는 이소시아네이트는 대부분 여러 종류의 이소시아네이트를 혼합하여 사용한다. 따라서 작업현장에서 한 종류의 이소시아네이트만을 포집하여 분석하는 것보다 총이소시아네이트를 분석하는 것이 바람직하다. 기

존의 연구 중 2,4-TDI보다 2,6-TDI가 10배 이상 높게 나온 문헌들이 이러한 필요성을 뒷받침한다.

이미 영국에서는 이소시아네이트의 중합체에 대해서도 규제하고 있고 (HSE, 1987), 이소시아네이트의 분석도 총이소시아네이트 분석에 대해서 연구되고 있다 (Roh, 2000). 본 연구는 이러한 추세에 맞는 총이소시아네이트 분석으로 향하는 분석법이다. 본 연구는 이소시아네이트와 알코올의 반응율에 대한 연구와 현장 검증 부분에 대한 연구가 아직 미흡하여 작업장의 이소시아네이트의 분석에 바로 적용하기에는 무리가 있다고 생각된다. 그렇지만 2,4-TDI, 2,6-TDI, 4,4'-MDI 및 1,6-HDI의 동시분석이 가능하게 하였으며, 앞으로 지속적으로 수행될 총이소시아네이트 분석에 대한 좋은 지침이 될 것으로 생각된다.

V. 결론

본 연구에서는 이소시아네이트 중 2,4-TDI, 2,6-TDI, 4,4'-MDI 및 1,6-HDI를 2-CBA 및 2,4-DCBA를 사용하여 유도체화하여 합성된 우레탄을 가수분해하는 GC 분석법을 개발하여 총이소시아네이트 분석 방법의 타당성과 현장 적용이 가능한지 여부를 보고자 하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 2-CBA는 2,4-TDI, 2,6-TDI, 4,4'-MDI 및 1,6-HDI와 합성된 후 정량적으로 가수분해되어 GC/FID, GC/PD-ECD 및 GC/MSD로 분석되었다.

2. GC/FID, GC/PD-ECD 및 GC/MSD에서의 2-CBA의 최저 분석농도는 각각 2.5 µg/mL, 10 µg/mL 및 0.01 µg/mL이다. 1.5 L/min의 유량으로 6시간 포집하고 최저 분석농도를 적용하면 분석가능한 대기 중 TDI의 최저 농도는 각각 5.67 µg/m³, 22.7 µg/m³ 및 0.0227 µg/m³이다. ACGIH의 TDI에 대한 TLV-TWA인 36 µg/m³를 포함한 이소시아네이트류의 TLV-TWA보다 1/1000 이하로 낮으므로 총이소시아네이트의 새로운 GC 분석법으로써 가능성이 있었다.

3. GC/FID 및 GC/PD-ECD에 의한 2,4-DCBA의 최저 분석농도는 각각 10 µg/mL 및 0.25 µg/mL으로써 GC/PD-ECD에 의한 감도는 비교적 높아서 합성 및 가수분해 등에 대해서 좀 더 연구가 이루어진다면 총이소시아네이트 분석에 적용 가능성이 있었다.

4. 본 연구는 총이소시아네이트에 대한 새로운 분석법을 개발하기 위한 기초자료로 활용될 수 있을 때, 추후의 총이소시아네이트 분석방법 연구의 지침이 될 것이다.

REFERENCES

- 노영만, Streicher RP. 9-anthracenylmethyl 1-piperazinecarboxylate
을 이용한 공기중 총이소시아네이트 분석방법 개발:
제1 부 반응조건 및 안전성. 한국산업위생학회지
1999;9(2): 167-176
- 박근철. 변형 2단 카세트 홀더로 포집한 톨루엔 디이소시아
네이트와 요증 디아미노톨루엔간의 관련성. 석사학위논
문, 연세대학교 보건대학원, 2003.
- 노동부. 노동부 고시 2002-8호 화학물질 및 물리적인자의
노출기준, 2002.
- American Conference of Governmental Industrial
Hygienists(ACGIH). 2005 Threshold Limit Values for
Chemical Substances and Physical Agents & Biological
Exposure Indices, Cincinnati, Ohio, ACGIH, 2005.
- Bernstein I. Isocyanate-induced pulmonary disease: a current
perspective. J Allergy Clin Immunol. 1982;70:25-31
- Health and Safety Executive (HSE): MDHS 25, Methods for the
Determination of Hazardous Substances: Organic Isocyanates
in Air. Health and Safety Executive/Occupational Safety and
Hygiene Laboratory 1987
- Information Handling Services (IHS). Material Safety Data Sheets
Service. Microfiche Ed.Bimonthly Updates. June/July 1988;
#5833-206 F-04
- International Agency for Research on Cancer (IARC). IARC
Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to
Humans 1999a;71:865
- International Agency for Research on Cancer (IARC). IARC
Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to
Humans 1999b;71:1049
- Mao IF, Chen ML, Lin YC. Sampling efficiency of a modified
closed-face cassette sampler for airborne toluene diisocyanate
determination. Int Arch Occup Environ Health, 2000;73: 570-
574
- Marcali K. Microdetermination of toluene diisocyanates in
atmosphere. Anal Chem 1957;29: 552-558
- National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH).
Guidelines for Air Sampling and Analytical Method
Development and Evaluation. 1995; 65-67
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH).
Method No. 5521. NIOSH Manual of Analytical
Methods(NMAM), 4th ed, Cincinnati, Ohio, NIOSH, 1994
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH).
Method No. 5522. NIOSH Manual of Analytical
Methods(NMAM), 4th ed, Cincinnati, Ohio, NIOSH, 1998
- National Toxicology Program (NTP). Reasonably anticipated to be a
human carcinogen : Toluene diisocyanate, Report on
Carcinogens. U.S. Department of Health and Human Services,
Public Health Service NTP 2002;10
- National Toxicology Program (NTP). Report on Carcinogens, U.S.
Department of Health and Human, Services, Public Health
Service NTP 2005;11
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA). OSHA
Analytical Methods Manual, Method No. 42. Utah : OSHA,
1989
- Organization for Economic Cooperation and Development (OECD).
The 2004 OECD List of High Production Volume Chemicals.
OECD, 2004
- Rando RJ, Hassan M, Hammad YY, Isomeric composition of
airborne TDI in the polyurethane form industry. Am Ind Hyg
Assoc J, 1984;45:199-203
- Sittig, M. Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and
Carcinogens. 2nd Ed. Noyes, Publications. Park Ridge, NJ,
1985;871-873
- World Health Organization. Environmental health criteria 75,
toluene diisocyanates. Geneva, WHO, 1987
- Young-man Roh, Robert P. Streicher, M. Kathleen Ernst.
Development of a new approach for total isocyanate
determination using the reagent 9-anthracenylmethyl 1-
piperazine carboxylate, Analyst 2000;125:1691-1696