

제2장 물리화학적성질 시험분야

제1항 분배계수시험

I. 개요

1. 목적

이 시험은 화학물질의 환경 중 거동을 예측하기 위해 n-옥탄올과 물 사이에 분배되는 정도를 측정하는데 목적이 있다. 용기진탕법에 의한 측정범위는 분배계수의 대수치($\log P_{ow}$)가 -2에서 5 사이의 화학물질에 적용된다.

2. 정의

분배계수(P) : 서로 섞이지 않는 두 용매에 녹아있는 화학물질의 평형농도비

II. 시험

1. 시험의 준비

1.1 장치 및 기구

1.1.1 항온조, 항온수조 또는 항온실

시험온도로 조정 가능한 것

1.1.2 원심분리기

온도제어장치를 갖추어 시험온도로 조절 가능한 것

1.1.3 진탕기

평형용기를 수직으로 180 도 회전(회전수 = 20 회/분) 가능한 것

1.1.4 시험용기

유리, 불소수지 또는 테프론 재질의 마개달린 원심분리용 시험관 또는 플라스크

1.2 용매의 조제 및 시험물질용액의 조제

1.2.1 수포화 n-옥탄올

(1) n-옥탄올의 정제

n-옥탄올(98 % 이상)에 0.1 N 황산을 가하여 진탕한 후, 정치하여 분리된 황산층을 제거한다. 계속해서 0.1 N 수산화나트륨용액을 가하여 진탕한 후, 정치하여 분리된 수산화나트륨층을 제거한다. 중성으로 될 때까지 물을 가하여 반복한다. 무수황산마그네슘으로 탈수하고, 감압증류장치를 이용하여 2 회 증류한다. 증기압이 유사한 유기불순물에 대해서는 적절한 방법으로 제거한다. 정제된 n-옥탄올의 순도는 99.9 % 이상이어야 한다. 순도 99.9 % 이상의 특급 n-옥탄올에 대해서는 정제하지 않고 사용할 수 있다.

(2) 물과의 혼합

정제한 n-옥탄올을 유리용기에 넣고 n-옥탄올에 물이 포화될 수 있도록 포화량 이상의 물(주 1)을 가하여 24 시간 이상 서서히 교반 또는 진탕한 후 두층이 분리되도록 충분한 시간동안 정치하고 분리한다.

1.2.2 n-옥탄올 포화수

(1) 물의 정제

이온교환수 또는 증류수를 유리제 또는 석영제의 증류장치에서 재증류하여 정제한다.

(2) n-옥탄올과의 혼합

정제한 물을 유리용기에 넣고 물에 n-옥탄올이 포화될 수 있도록 포화량 이상의 n-옥탄올을 가하여 24 시간 이상 서서히 교반 또는 진탕한 후 두층이 분리되도록 충분한 시간동안 정치하고 분리한다.

1.2.3 시료용액의 조제

(1) 시료의 순도

가능한 한 순도가 높은 것을 사용한다.

(2) 시료용액의 조제

수포화 n-옥탄올에 녹여 1 mg/mL ~ 100 mg/mL 범위의 농도로 조제하여 이를 시험용 저장원액으로 하여 냉장고에 보관한다. 시료 일정량을 정밀히 달아 시험농도를 정확하게 측정할 수 있어야 한다.

1.3 시험온도

시험온도는 20 °C ~ 25 °C의 범위에서 ± 1 °C를 유지해야 한다.

1.4 시험 및 측정조건의 설정

1.4.1 시료 사용량, n-옥탄올/물(v/v)비 및 용매의 양

시료농도 및 유기용매의 비율은 다음의 양을 참고하여 설정한다.

- (1) 분배계수의 예비계산으로 얻은 분배계수의 추정치
- (2) 수층 및 n-옥탄올층의 분석에서 분석방법의 한계치 이상의 농도에 해당하는 시료의 양
- (3) 수층 및 n-옥탄올층중 시료의 최대 농도한계는 0.01 mol/L로 할 것
- (4) 시험용기 내에서 차지하는 용매의 전체 부피는 용기의 90 % 이상일 것

1.4.2 측정조건

다음에서 정하는 유기용매 양을 사용하여 각각의 $\log P_{ow}$ 를 구한다.

- (1) 1.4.1에서 산정된 용량비로 용매를 가한다.
- (2) 수포화 n-옥탄올의 양을 (1)의 2 배로 가한다.
- (3) 수포화 n-옥탄올의 양을 (1)의 1/2 배로 가한다.

1.4.3 측정회수 및 허용편차

측정조건마다 2 회 측정하여 모두 6 회 측정하며 허용편차는 $\pm 0.3 \log P_{ow}$ 이내로 한다.

2. 시험방법

2.1 원리

분배계수를 결정하기 위해서는 시험계에 작용하는 모든 요소 사이에 평형이 이루어져야 하며 두 층에 녹아 있는 물질의 농도를 결정해야 한다. 분석하고자 하는 평형농도를 결정하기 위해서는 두 층을 충분히 혼합하고 정치시킨 후 두 층이 완전히 분리되었을 때 각 층을 취해야 한다.

2.2 시험절차

- 2.2.1 시험용기에 1.4에서 설정한 양의 시료원액을 정확히 취한다.
- 2.2.2 이 시험용기에 1.4에서 산정된 양의 수포화 n-옥탄올과 n-옥탄올 포화수를 정확하게 가한다.
- 2.2.3 시험온도를 유지하면서 진탕기를 이용해서 시험용기(주 2)를 5 분간 진탕(회전수 20 회/분)한다. 또한 진탕기를 이용하지 않는 경우에는 시험용기를 재빨리 180 도 회전(회전수 20 회/분)시켜 시험용기의 공기가 두층을 통과하도록 진탕한다.
- 2.2.4 시험온도를 유지하면서 시험용기를 두층의 분리에 필요한 속도로 20 분간 원심분리 한다. 원심분리 시 온도조절이 불가능할 경우에는 시료채취 전에 원심분리관을 시험온도에서 1 시간 이상 방치한다.
- 2.2.5 n-옥탄올층의 중앙부로 피펫의 선단을 넣어 n-옥탄올층의 약 1/2 용량에 해당하는 n-옥탄올을 취한다.
- 2.2.6 피펫의 외벽을 여지 등으로 닦고 n-옥탄올을 다른 용기로 옮긴다.
- 2.2.7 수층의 시료채취는 주사바늘이 분리되는 주사기를 이용한다.
- (1) 주사기의 일부에 공기를 넣고, 주사바늘이 옥탄올층을 통과 때 공기가 천천히 나가면서 수층에 도달하도록 한다.
 - (2) 적당량의 시료를 주사기에 흡입한 후 신속하게 주사바늘을 분리시키고 수층을 다른 용기로 옮긴다.
- 2.2.8 시료에 가장 적당한 분석방법(주 3)을 선택하여 n-옥탄올층 및 수층중의 시료를 정량한다.

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

분배계수는 다음 식으로 산출한다.

$$P = \log P_{ow}$$

$$P_{ow} : C_o/C_w$$

$$C_o : n\text{-옥탄올 중 시료농도(mol/L)}$$

C_w : 물층 중 시료농도(mol/L)

2. 시험결과의 보고

결과보고서에는 다음과 같은 사항을 기재한다.

- 2.1 시험실시기관의 명칭 및 소재지
- 2.2 시험책임자 및 담당자 성명, 소속
- 2.3 시험개시일 및 종료일, 시험기간
- 2.4 시험물질 : (1) 화학물질의 명칭(일반명, 상품명 등 명기)
(2) 입수처, 입수일
(3) 순도 또는 불순물
- 2.5 시험결과 : (1) 시험물질의 순도
(2) 시험온도
(3) 계산에 의해 구한 분배계수치와 계산방법
(4) 분석방법
(5) 옥탄올과 물 층에서의 시료의 농도
(6) 각 시험조건에서의 분배계수 시험치, 평균치 및 전체 평균치
(7) 분배계수 평균치에 대한 표준편차
(8) log치로 표시한 시험물질의 분배계수치

주1) 물은 1.2.2(1)에 따라 정제한 것을 사용한다.

주2) 시험용기로서 플라스크를 사용한 경우에는 수층의 일부로 원심분리용 시험관을 세정한 후 옮긴다.

주3) KS에서 규정한 분석방법통칙(흡광광도분석법, 액체크로마토그래프법, 가스크로마토그래프법, 질량분석법 등)에 의한다.

제2항 녹는점/녹는범위 시험

I. 개요

1. 목적

이 시험은 화학물질이 고체 상태에서 액체 상태로 혹은 액체 상태에서 고체 상태로 전이되는 온도 또는 온도 범위를 결정하는데 목적이 있다.

2. 정의 및 단위

2.1 녹는점(Melting point)

대기압 하에서 고체상에서 액체상으로 전이될 때의 온도

2.2 섭씨온도(°C)를 켈빈온도(K)로 변환하는 식은 다음과 같다.

$$T = t + 273.15$$

여기에서, T : 켈빈온도(K)

t : 섭씨온도(°C)

II. 시험

1. 원리

물질의 녹는점은 불순물에 상당히 영향을 받기 때문에 녹는점을 물질의 순도 측정에 사용하기도 한다. 본 시험법에는 물질의 순도와 관계없이 적용할 수 있는 방법과 장치들이 수록되어 있다. 본 시험의 기본 원리는 주 1과 2에 자세히 설명되어 있다. 시험방법은 물리적 응집 상태 및 분쇄 용이성 등 시험물질의 특성에 따라 선택할 수 있다. 다양한 장치 및 절차를 설명하는 표준 시험법 목록은 주 3에 수록되어 있다. 여러 시험방법들의 측정 온도범위 및 정확도는 <표>와 같다.

<표> 시험방법별 측정 온도 범위 및 정확도

시험방법	온도 범위(K)	정확도(K)
액상중탕 모세관 (Capillary/liquid bath)	273 ~ 573	± 0.3
금속 블록 모세관 (Capillary/metal block)	293 ~ > 573	± 0.5
코플러 핫 바 (Kofler hot bar)	293 ~ > 573	± 1.0
용융 현미경 (Melt microscope)	293 ~ > 573	± 0.5
시차열분석 및 시차주사열량계 (Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry)	173 ~ 1,273	± 0.5 (최대 600 K) ± 2.0 (최대 1,273 K)
어는점 (Freezing temperature)	223 ~ 573	± 0.5
유동점 (Pour point)	223 ~ 323	± 3.0

2. 시험방법

2.1 액상중탕장치 내 모세관법(Capillary tube in a liquid bath)

2.1.1 장치 및 기구

시험장치는 그림 1과 같으며 유리 재질로 되어 있다. 중탕장치 내 액체의 종류는 측정하려는 물질의 녹는점에 따라 결정한다. 녹는점이 473 K 이하인 경우 액체 파라핀을, 573 K 이하인 경우 실리콘 오일을, 573 K 이상인 경우 황산과 황산 칼륨의 무게비가 3 : 2인 혼합용액을 사용한다. 혼합용액을 사용할 경우 표준 ASTM E 1-71, DIN 12770, JIS K 8001 또는 이에 상응하는 표준 규격을 만족하는 온도계를 사용하여야 한다. 온도계의 수은구 중앙 부분은 시료가 놓이는 모세관에 닿아야 한다.

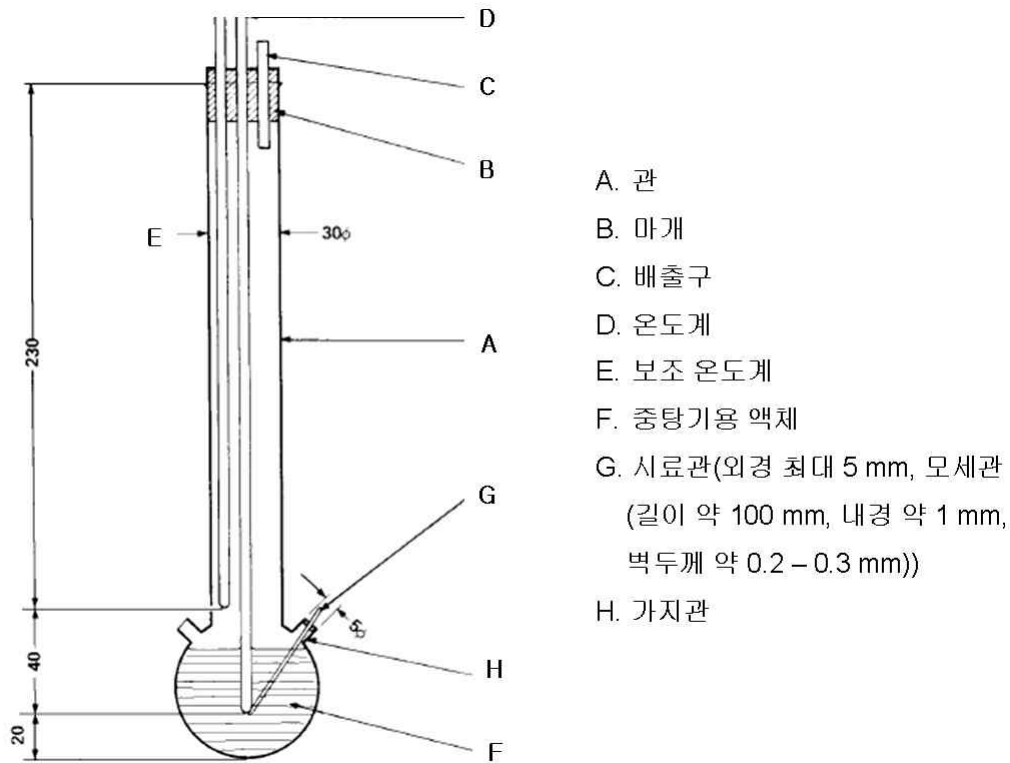
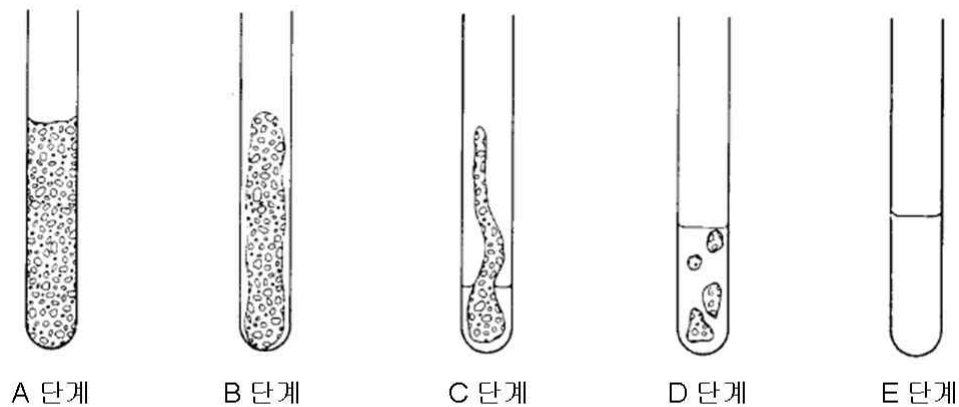


그림 1. 액상중탕장치 내 모세관법 장치도(단위 : mm)

2.1.2 시험절차

건조된 시료를 미세하게 분쇄하여 한 쪽 끝을 봉인한 모세관에 시료의 충전량이 약 3 mm가 되도록 균일하게 채워 넣는다. 중탕장치는 온도가 분당 약 3 K씩 상승하도록 가열하고 교반시킨다. 일반적으로 온도가 녹는점의 약 10 K 아래까지 상승하면 모세관을 장치에 장착한다. 모세관 장착 후에는 온도가 분당 최대 1 K씩 상승하도록 조절한다. 온도가 서서히 상승하는 조건에서 미세하게 분쇄된 물질들은 일반적으로 그림 2와 같은 녹는 양상을 보인다. 녹는점을 측정할 때, 녹기 시작하는 단계(그림 2의 A 단계)부터 마지막 단계(그림 2의 E 단계)까지의 온도를 기록한다.



- A 단계 : 녹기 시작. 미세한 물방울이 관 내벽에 균일하게 달라붙는다.
 B 단계 : 용해물 수축으로 시료와 내벽 사이에 틈이 생긴다.
 C 단계 : 수축된 시료가 붕괴되어 액화된다.
 D 단계 : 완전한 메니스커스가 형성되지만 시료의 일부분은 고체로 남아있다.
 E 단계 : 녹는 마지막 단계. 고체 입자가 남아있지 않다.

그림 2. 화학물질의 녹는 단계

보정 녹는점은 아래의 식을 이용하여 계산한다.

$$T = T_D + 0.00016(T_D - T_E)n$$

여기에서, T = 보정 녹는점

T_D = 온도계 D에서 읽은 수치

T_E = 온도계 E에서 읽은 수치

n = 온도계 D에서 액면 위로 노출된 눈금 수

2.2 금속블록장치 내 모세관법(Capillary tube in a metal block)

2.2.1 장치 및 기구

- (1) 관측 장치 : 관측 장치는 다음으로 구성되며 그림 3에 관측 장치에 대한 모식도가 제시되어 있다.

- ① 상부가 공동화 되어있는 원통형 금속 블록
- ② 모세관을 장착할 수 있는 2 개 이상의 구멍을 갖는 금속 마감
- ③ 일정 전력이 공급되도록 조절된 전기 가열 장치
- ④ 챔버 하단 외벽에 4 개의 내열 유리창(내부관찰용 감시창 1 개와 조명용 3 개)
- ⑤ 표준 온도계(액상중탕장치 내 모세관법에서 언급한 규격에 맞는 온도계 또는 이에 상응하는 정확도를 가진 열전기 측정 장치)

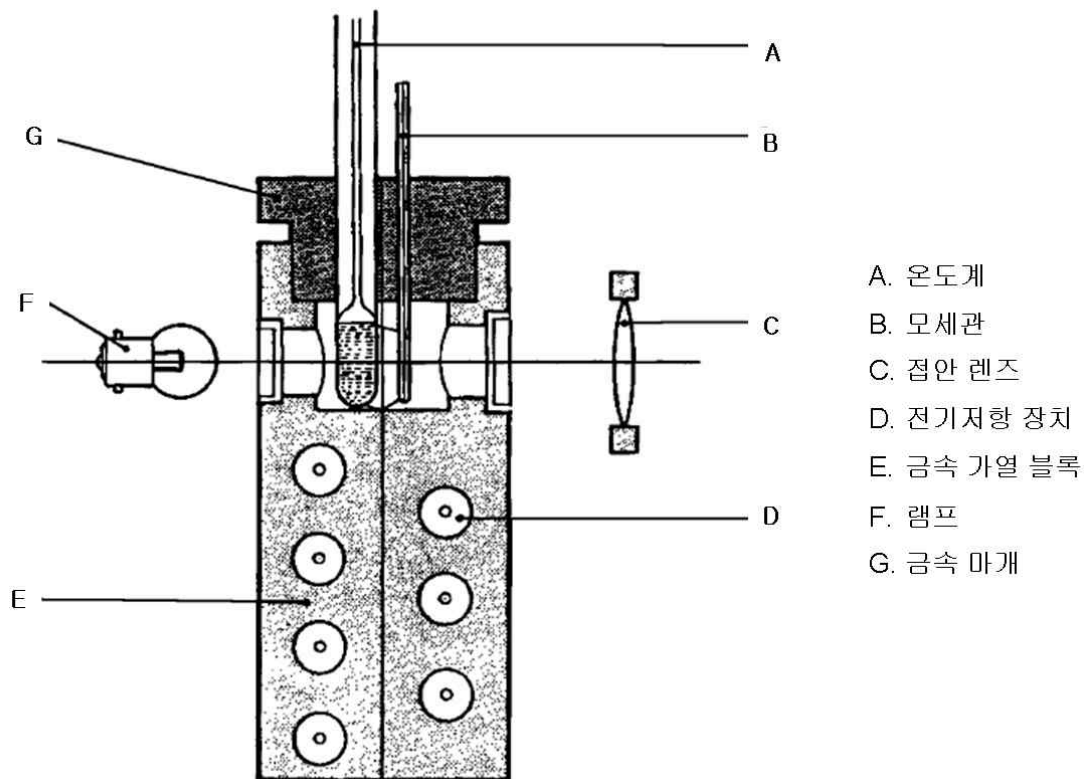


그림 3. 금속 블록 모세관 장치도

(2) 광전지 검출(Photocell detection) 장치

2.2.2 시험절차

2.1.2 액상중탕장치 내 모세관법에서 설명한 방식으로 시험물질을 채운 모세관을 가열된 금속 블록에 장착하고 일정한 비율로 온도를 상승시킨다. 광선은 시료를 통

해 광전지로 향하도록 한다. 시험물질이 녹기 시작하면 광전지에 도달하는 빛의 세기가 증가하며 정지 신호가 디지털 표시기에 전달되어 가열 챔버의 온도를 표시한다.

2.3 코플러 핫 바(Kofler hot bar)

2.3.1 장치 및 기구

이 장치는 서로 다른 열전도도를 갖는 두 개의 금속을 사용한 장치로 바(Bar)는 전기로 가열되고 온도 변화율이 바의 길이와 비례하도록 고안된 장치이다. 코플러 핫 바의 온도 범위는 대략 실온에서부터 573 K까지이며 온도 눈금과 이동식 바늘이 장착되어 있다.

2.3.2 시험절차

시험물질을 코플러 핫 바 위의 얇은 층에 놓으면, 잠시 후 고체상과 액체상 사이에 경계선이 뚜렷하게 생긴다. 바늘을 경계선에 맞게 조정하여 경계선 온도를 읽는다.

2.4 용융 현미경법(Melt microscope)

2.4.1 장치 및 기구

용융 현미경의 제물대는 금속판으로 만들어져 있으며 이는 가열 챔버의 일부이다. 금속판에 나 있는 구멍을 통해 광원으로부터 빛이 들어오도록 고안되어 있다.

2.4.2 시험절차

제물대 상부의 구멍 위에 슬라이드를 놓고 이 위에 시험물질을 놓는다. 이때 공기에 노출되는 것을 최소화하기 위해 또 다른 슬라이드로 덮는다. 시료가 녹기 시작할 때까지 금속판을 가열하고 온도를 기록한다. 이 방법은 편광을 사용하기 때문에 결정체 물질을 대상으로 측정할 때 측정값의 정확도를 높일 수 있다.

2.5 시차열분석(DTA, Differential thermal analysis)

시험물질과 표준물질을 동일한 온도 조절 프로그램으로 처리하며 시험물질이

상전이할 때, 이에 상응한 엔탈피 값 변화로 인해 온도 기록 기준선을 이탈한 흡열 또는 발열 반응이 나타난다.

2.6 시차주사열량계(DSC, Differential scanning calorimetry)

시험물질과 표준물질을 동일한 온도 조절 프로그램으로 처리한다. 시험물질과 표준물질을 똑같은 온도로 유지시키기 위해 필요한 입력 에너지 차이를 기록한다. 시험물질이 상전이를 할 때 이에 상응한 엔탈피 값이 변해 열전달 기록 기준선을 벗어난다.

2.7 어는점(Freezing temperature)

시험물질을 시험관에 넣고 지속적으로 교반시킨다. 시험물질을 냉각시키면서 일정한 간격으로 온도를 측정한다. 수차례 측정하여 온도가 일정하게 유지될 때 이 온도를 어는점 온도로 기록한다(이때 온도계 상에서 발생할 수 있는 오차를 보정한다). 이때 고체상과 액체상 사이의 평형을 유지시켜 과냉각이 일어나지 않도록 주의한다.

2.8 유동점(Pour point)

본 시험방법은 석유에 대한 시험법으로 개발되었으며, 녹는점이 낮은 유성 물질의 녹는점 측정에 적합하다. 시험물질을 예열한 다음 냉각시켜 3 K마다 흐름 특성(Flow characteristics)을 관찰한다. 시험물질의 움직임이 관찰되는 최저 온도를 유동점으로 기록한다.

3. 시험상의 유의사항

별도의 표준물질은 필요치 않으며 검정용으로 사용되는 일부 표준물질은 주 4를 참조한다.

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

녹는점은 최소 2 개 이상 측정치의 평균값으로 기록한다. 녹기 시작한 단계와 최종 녹는 단계의 온도차가 정확도 범위 내에 있을 경우 최종 녹는 단계의 온도를 녹는점으로 간주한다. 그렇지 않을 경우에는 두 온도 모두를 기록한다. 시험 물질이 녹기 전에 분해되거나 승화되는 경우에는 그 온도를 기록한다.

2. 시험결과의 보고

결과보고서에는 다음과 같은 사항을 기재한다.

2.1 시험실시기관의 명칭 및 소재지

2.2 시험책임자 및 담당자 성명, 소속

2.3 시험개시일 및 종료일, 시험기간

2.4 시험물질 : (1) 화학물질의 명칭(일반명, 상품명 등 명기)

(2) 입수처, 입수일

(3) 순도 또는 불순물

2.5 시험결과 : (1) 측정에 사용된 방법

(2) 시험물질의 특성 및 불순물

(3) 정확도

(4) 녹는점

(5) 결과 해석과 관련된 정보 (불순물 및 물리적 상태 등)

- 주1) Le Neindre, B. and Vodar B., eds. (1975). IUPAC, Experimental Thermodynamics, Vol.II, Butterworths, London, pp. 803 to 834
- 주2) Weissberger, R., ed. (1959). Technique of Organic Chemistry, Vol. I, Part I, Chapter VII, Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed., Interscience Publ., New York.
- 주3) 표준 시험법 목록
1. 액상중탕장치 내 모세관
 - (1) ASTM E 324-69 : 유기 화합물의 초기 및 최종 녹는점과 녹는 범위 측정 표준 시험법
 - (2) BS 4634 : 녹는점 및 녹는 범위 측정법
 - (3) DIN 53181 : Bindemittel für Lacke und ähnliche Beschichtungsstoffe; Bestimmung des Schmelzbereiches von Harzen nach Kapillar-Verfahren
 - (4) JIS K 00-64 : 화학물질 제품의 녹는점 시험법
 2. 금속블록장치 내 모세관
 - (1) DIN 53736 : Visuelle Bestimmung der Schmelztemperatur von teilkristallinen Kunststoffen
 3. 코플러 핫 바
 - (1) ANSI/ASTM D 3451-76 : 고분자 분말 및 분말 코팅제품에 대한 표준 권장 실험
 4. 용융 현미경
 - (1) DIN 53736 : Visuelle Bestimmung der Schmelztemperatur von teilkristallinen Kunststoffen
 5. 시차열분석 및 시차주사열량계
 - (1) ASTM E 472-86 : 열분석 자료 보고를 위한 표준 실험
 - (2) ASTM E 473-85 : 열분석 관련 표준 용어 정의
 - (3) ASTM E 537-76 : 시차열분석법을 이용한 화학물질의 열안전성 평가 표준 시험법
 - (4) DIN 51005 : Thermische Analyse (TA)
 6. 어는점
 - (1) BS 4633 : 결정점 측정법
 - (2) BS 4695 : 석유왁스의 녹는점 측정법 (냉각곡선)
 - (3) DIN 51421 : Bestimmung des Gefrierpunktes von Flugkraftstoffen,

Ottokraftstoffen und Motorenbenzolen

(4) DIN 53175 : Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fettsäuren

(5) ISO 1392 : 결정점 측정법

(6) ISO 2207 : 석유 왁스류 응집점 측정법

(7) JIS K 00-65 : 화학제품의 어는점 측정법

(8) NF T 60-114 : Point de fusion des paraffines

(9) NF T 20-051 : Méthode de détermination du point de cristallisation

7. 유동점

(1) ASTM D 97-66 : 석유의 유동점 측정을 위한 표준 시험법

(2) ISO 3016 : 석유의 유동점 측정법

(3) NBN 52014 : Echantillonnage et analyse des produits de pétrole: Point de trouble
et point d'écoulement limite

주4) IUPAC (1976). Physicochemical measurements: Catalogue of reference materials from
national laboratories, Pure and Applied Chemistry, 48, 505 to 515

제3항 끓는점 시험

I. 개요

1. 목적

이 시험은 다양한 방법을 통해 화학물질의 끓는점을 측정하는데 목적이 있다.

2. 정의 및 단위

2.1 액체의 끓는점(Boiling point)

증기압이 표준 대기압(101.325 kPa)과 같아지는 온도

2.2 끓는점에서 온도 단위는 K로 나타내며, 별도의 언급이 없으면 압력은 표준 대기압을 의미한다. 섭씨온도(°C)를 켈빈온도(K)로 전환하는 식은 다음과 같다.

$$T = t + 273.15$$

여기에서, T : 켈빈온도(K)

t : 섭씨온도(°C)

압력 단위는 kPa이며 다음의 환산식이 사용된다.

$$1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ mmHg(또는 Torr)} = 0.133 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$$

II. 시험

1. 원리

일반적으로 끓는점은 대기압에서 측정되며 측정 후 표준 끓는점으로 환산되어야 한다. 끓는점이 높은 물질 또는 가열에 의해 분해되는 물질의 경우에는 감압 조건에서 끓는점을 측정하는 것이 적절하지만 압력 범위를 외삽법으로 계산할 경우 오차가 발생하기 쉽다. 표준 끓는점 부근의 제한된 온도 범위에서 증발열이 일정하다는 가정 하에 아래의 Clapeyron-clausius식을 적용할 수 있다.

$$\log p = \Delta H_v / 2.3 \cdot RT + \text{상수}$$

여기에서, p = 물질의 증기압(Pa)

ΔH_v = 증발열(J/mol)

R = 기체 상수(8.314 J/mol · K)

T = 열역학적 온도(K)

불순물이 시험물질의 끓는점에 미치는 영향은 해당 불순물의 특징에 따라 크게 달라진다. 시험물질에 휘발성 불순물이 함유된 경우에는 정제하여야 한다. 본 시험법은 끓는점 이하에서 화학적 변화(예 : 자동산화, 전위, 분해 등)를 일으키지 않는 액체 및 녹는점이 낮은 시험물질에 적용할 수 있다. 자세한 기초 원리는 주 1과 2에 수록되어 있다.

다양한 장치 및 절차를 설명하는 표준 시험법 목록은 주 3에 수록되어 있다. 여러 시험방법들의 적용 및 정확도는 <표>과 같다. 광전지 검출법과 시차열분석법은 같은 장비를 사용해 끓는점과 녹는점을 함께 측정할 수 있으며 자동화하기 쉽다는 장점이 있다. 동적 방법은 증기압 측정에 적용할 수 있으며 정압기를 사용할 경우 표준 기압으로 끓는점을 보정할 필요가 없다는 장점이 있다.

2. 시험방법

2.1 끓는점 측정기(Ebulliometer)

본 장치는 끓는점 오름에 의한 분자량 계산을 위해 고안된 장치로 정확한 끓

는점 측정에도 적합하다. 대기압 하에서 액체가 끓을 때까지 평형상태로 가열한다. 장치는 ASTM-D 1120-72(주 3)에 설명되어 있다.

<표> 시험방법의 종류 및 방법별 정확도

시험방법	정확도(K)
끓는점 측정기 (Ebulliometer)	± 1.4 K(최대 373 K까지) ¹⁾ ± 2.5 K(최대 600 K까지) ¹⁾
동적 방법 (Dynamic method)	± 0.5 K(최대 600 K까지)
증류법 (Distillation method)	± 0.5 K(최대 600 K까지)
Siwoloboff법	± 2.0 K(최대 600 K까지)
광전지 검출법 (Photocell detection)	± 0.3 K(373 K에서)
시차열분석 (DTA : Differential thermal analysis)	± 0.5 K(최대 600 K까지) ± 2.0 K(최대 1,273 K까지)
시차주사열량계 (DSC : Differential scanning calorimetry)	± 0.5 K(최대 600 K까지) ± 2.0 K(최대 1,273 K까지)

1) 이 정밀도는 ASTM D1120-72에서 설명한 것과 같은 간단한 장치에 적용된다. 더 정교한 끓는점 측정기(Ebulliometer)일수록 정밀도가 더 높다.

2.2 동적방법(Dynamic method)

본 시험법은 액체가 끓는 동안 환류 장치 내 수증기 재응축 온도를 측정하는 방법이다. 이때 압력이 변할 수 있으므로 101.325 kPa에서의 끓는점으로 표기한다. 장치는 그림 1과 같다.

2.3 증류법(Distillation method)

액체를 증류하여 수증기 재응축 온도 및 증류액 양을 측정하는 방법으로 장치는 ISO 918-1983(주 3)을 참고한다.

2.4 Siwoloboff법

2.4.1 장치 및 기구

그림 2에 장치에 대한 모식도가 제시되어 있다. 액상중탕장치는 튜브 내에 시료와 모세관을 넣는 것을 제외하고는 제2항의 “녹는점/녹는범위 시험”의 그림 1과 유사하다. 예상되는 시험물질의 끓는점 온도에 따라 중탕장치 내 액체의 종류를 선택한다. 573 K까지는 실리콘 기름을 사용할 수 있고 473 K까지는 액체 파라핀만 사용할 수 있다. 시료관의 직경은 약 5 mm이며 모세관은 시험관 아래쪽 끝 1 cm 정도 위에 위치하도록 고정한다. 모세관의 고정된 부분은 시료보다 아래에 위치하여야 한다.

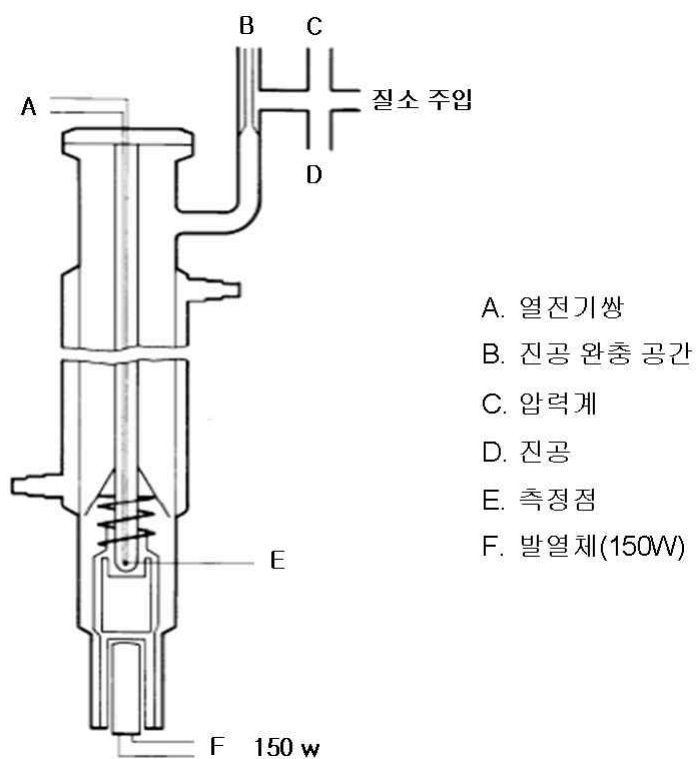


그림 1. 동적방법의 장치도

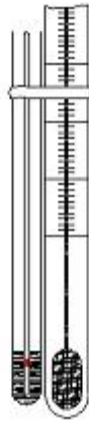


그림 2. Siwoloboff법의 장치도

2.4.2 시험절차

온도가 분당 3 K씩 상승하도록 중탕 장치를 가열한 뒤 교반한다. 예상되는 끓는점의 10 K 이하에 도달하면 온도가 분당 1 K 이하로 상승하도록 약하게 가열한다. 끓는점에 근접하면 모세관에서 기포가 빠르게 생성된다. 끓는점은 순간적인 냉각으로 기포 발생이 중단되고 모세관에서 액체가 갑자기 끓어오르는 온도이다.

2.5 광전지 검출(Photocell detection)

본 시험법의 장치는 제2항 “녹는점/녹는범위 시험법” 내 2.2 금속블록장치 내 모세관법의 장치에 제시되어 있다. 시험물질을 채운 모세관을 가열된 금속 블록 내에 장착한다. 광선은 시료를 통해 광전지로 향하게 한다. 끓는점에 도달하면 모세관에서 거품이 발생해 광전지에서 받은 빛의 강도가 약해진다. 광전지가 디지털 표시기에 정지 신호를 보내게 되고 블록에 위치한 저항 온도계로 측정된 온도가 표시된다.

2.6 시차열분석(DTA : Differential thermal analysis)

동일한 온도 조절 프로그램으로 조절된 시험물질과 표준물질 사이의 온도 차를 기록한다. 시험물질이 엔탈피 값 변화(끓는 경우, 흡열반응)를 수반한 상전이를

할 때 온도 기록 기준선을 벗어나는 것으로 그 변화를 알 수 있다. 시험장치 및 자세한 시험절차는 주 3을 참조한다.

2.7 시차주사열량계(DSC : Differential scanning calorimetry)

시험물질과 표준물질에 동일한 온도 조절 프로그램을 사용한다. 시험물질과 표준 물질을 똑같은 온도로 유지시키기 위해 필요한 입력 에너지 차이를 기록한다. 시험물질이 엔탈피 값 변화(끓는 경우, 흡열반응)를 수반한 상전이를 할 때 온도 기록 기준선을 벗어나는 것으로 그 변화를 알 수 있다. 시험장치 및 자세한 시험절차는 주 3을 참조한다.

3. 시험상의 유의사항

별도의 표준물질은 필요하지 않으며 검정용으로 사용되는 일부 표준물질은 주 3 표준 시험법 목록을 참조한다.

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

끓는점은 최소 2 개 이상 측정값의 평균값으로 측정기압과 함께 기록하며 가급적이면 상압에 가까운 압력에서 측정한다. 최대 ± 5 kPa 정도의 표준 기압 편차에서 Sidney young식을 이용하여 측정 끓는점을 표준 끓는점으로 환산할 수 있다.

$$T_n = T + (f_T \times \Delta p)$$

여기에서, $\Delta p = 101.325 - p$

p = 압력(kPa)

f_T = 압력에 따른 끓는점 변화율(K/kPa)

T = 측정 끓는점(K)

T_n = 표준 끓는점(K)

보정계수 k_f 및 식은 주 3 표준 시험법 목록에 수록되어 있다.

2. 시험결과의 보고

결과보고서에는 다음과 같은 사항을 기재한다.

2.1 시험실시기관의 명칭 및 소재지

2.2 시험책임자 및 담당자 성명, 소속

2.3 시험개시일 및 종료일, 시험기간

2.4 시험물질 : (1) 화학물질의 명칭(일반명, 상품명 등 명기)

(2) 입수처, 입수일

(3) 순도 또는 불순물

2.5 시험결과 : (1) 측정에 사용된 방법

(2) 시험물질의 특성 및 불순물

(3) 정확도

(4) 끓는점

(5) 결과 해석과 관련된 정보 (불순물 및 물리적 상태 등)

- 주1) Le Neindre, B. and Vodar B., eds. (1975). IUPAC, Experimental Thermodynamics, Vol.II, Butterworths, London
- 주2) Weissberger, R., ed. (1959). Technique of Organic Chemistry, Vol. I, Part I, Chapter VII, Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed., Interscience Publ., New York.
- 주3) 표준 시험법 목록
1. 끓는점 측정기
 - (1) ASTM D 1120-72 : 부동액의 끓는점 측정 표준 시험법
 2. 증류법(끓는점 범위)
 - (1) BS 4349/68 : 석유제품의 증류 측정법
 - (2) BS 4591/71 : 액체 유기물의 증류 측정법
 - (3) DIN 53171 : Lösungsmittel für Anstrichstoffe, Bestimmung des Siedeverhaltens
 - (4) ISO 918:1983 : 산업용 액체 유기물의 증류 측정법
 - (5) JIS K 00-66 : 화학제품의 증류 측정법
 - (6) NF T 20-608 : Distillation: détermination du rendement et de l'intervalle de distillation
 3. 시차열분석 및 시차주사열량계
 - (1) ASTM E 472-86 : 열분석 자료 보고를 위한 표준 실험
 - (2) ASTM E 473-85 : 열분석 관련 표준 용어 정의
 - (3) ASTM E 537-76 : 시차열법분석법을 이용한 화학물질의 열안전성 평가 표준 시험법
 - (4) DIN 51005 : Thermische Analyse (TA)

제4항 물용해도 시험

I. 개요

1. 목적

이 시험은 물에서 안정하면서 비휘발성인 순수한 화학물질의 물용해도를 측정하는데 목적이 있다.

2. 정의 및 단위

2.1 물용해도 : 주어진 온도에서 물에 녹는 물질의 포화 질량 농도

2.2 물용해도는 용액 부피당 용질의 질량으로 표시하며 SI 단위는 kg/m^3 이지만 일반적으로 g/L 가 사용된다.

II. 시험

물용해도는 시험물질이 불순물을 포함할 경우 상당한 영향을 받는다. 이 시험법은 물에 안정하고 비휘발성인 순수 화학물질의 물용해도 측정에 적용할 수 있는 두 가지 시험방법을 수록하고 있다. 10^{-2} g/L 이하의 물용해도를 갖는 물질은 컬럼 용리법(Column elution method)을, 10^{-2} g/L 이상의 물용해도를 갖는 물질은 플라스크법(Flask method)을 적용한다.

본 시험을 수행함에 있어서 시험물질의 구조식, 증기압, 해리상수, pH별 가수분해 등과 같은 기본 자료는 시험에 유용한 정보로써 사용될 수 있다.

1. 시험방법

1.1 시험조건

시험은 $20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 수행하도록 한다. 이 온도는 시험과 관련된 모든 장비에서 항상 일정하게 유지되어야 한다.

1.2. 예비시험

유리마개가 달린 10 mL 메스실린더에 약 0.1 g의 시험물질(고체인 경우 반드시 분쇄해야 함)을 넣고 아래 <표>과 같이 물을 가한 후 10 분 동안 강하게 흔들어 준 다음 시험물질 중에 녹지 않은 부분이 있는지 눈으로 확인한다. 만약 물 10 mL를 첨가한 후에도 시료 혹은 시료의 일부분이 아직도 용해되지 않고 남아있는 경우, 100 mL 메스실린더에 옮겨 시험을 계속한다. 시료가 완전히 용해되는데 필요한 물의 부피에 따른 대략적인 용해도가 <표>에 제시되어 있다. 용해도가 낮은 시험물질의 경우 용해되는데 오랜 시간이 걸릴 수 있으며 최소 24 시간이 소요될 수 있다. 24 시간 후에도 시험물질이 용해되지 않으면 최대 96 시간까지 기다리거나 칼럼 용리법이나 플라스크법 중 어떤 방법을 사용할지를 결정하기 위해 좀 더 희석한다.

<표> 용해도 예측을 위한 예비시험

0.1 g 용해에 필요한 물의 양(mL)	0.1	0.5	1	2	10	100	100 이상
대략적인 용해도 (g/L)	1,000 이상	1,000 ~ 200	200 ~ 100	100 ~ 50	50 ~ 10	10 ~ 1	1 이하

1.3 컬럼 용리법

1.3.1 원리

본 시험방법은 과량의 시험물질로 코팅한 불활성 지지체로 충전된 마이크로 컬럼으로부터 물을 이용하여 시험물질을 분리하는 방법이다(주 1). 물용해도는 시간의 함수로 물용해도가 일정한 값에 도달하였을 때 용출액의 질량농도로 표시된다.

1.3.2 장치 및 기구

항온 조건이 유지되는 마이크로 컬럼의 장치도는 그림 1과 같다. 마이크로 컬럼은 재순환 펌프(그림 2) 또는 액위조(Lavelling vessel)와 연결된다. 마이크로 컬럼 속에는 불활성 지지체가 들어있으며 유리섬유 마개로 고정되어 있다. 이때

유리섬유 마개는 입자가 빠져나가는 것을 방지하는 역할도 병행한다. 불활성 지지체로는 유리구슬, 규조토 또는 기타 불활성 물질을 사용할 수 있다.

그림 1의 마이크로 컬럼은 재순환 펌프에 연결하는데 적합하게 제작되어 있다. 마이크로 컬럼 상부에는 충전 부피의 5 배(시험 초기에 제거됨)와 시료 부피의 5 배에(시험 중 분석을 위해 회수됨) 해당하는 공간이 있다. 불순물과 함께 5 배 충전 부피를 제거하는 시험을 수행하는 동안 물을 가할 수 있다면 컬럼 크기는 더 작아질 수 있다.

컬럼은 비활성 재질의 관을 통해 25 mL/h의 유속 조절이 가능한 재순환 펌프에 연결되어 있다. 재순환 펌프로는 연동식 펌프 또는 멤브레인 펌프 등이 사용될 수 있다. 관으로 인해 오염이나 흡착이 발생하지 않도록 주의하여야 한다.

그림 3에는 액위조를 사용한 모식도가 제시되어 있다. 여기에서 마이크로 컬럼은 단방향 잠금장치로 액위조까지는 비활성 재질의 관과 유리관 이음(Ground glass joint)으로 연결되어 있으며 유속은 대략 25 mL/h이 되어야 한다.

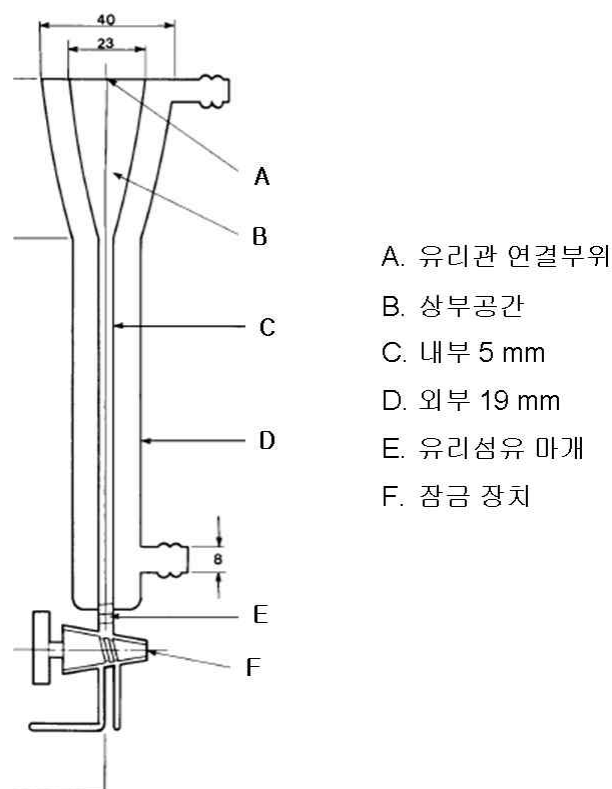


그림 1. 마이크로 컬럼의 장치도

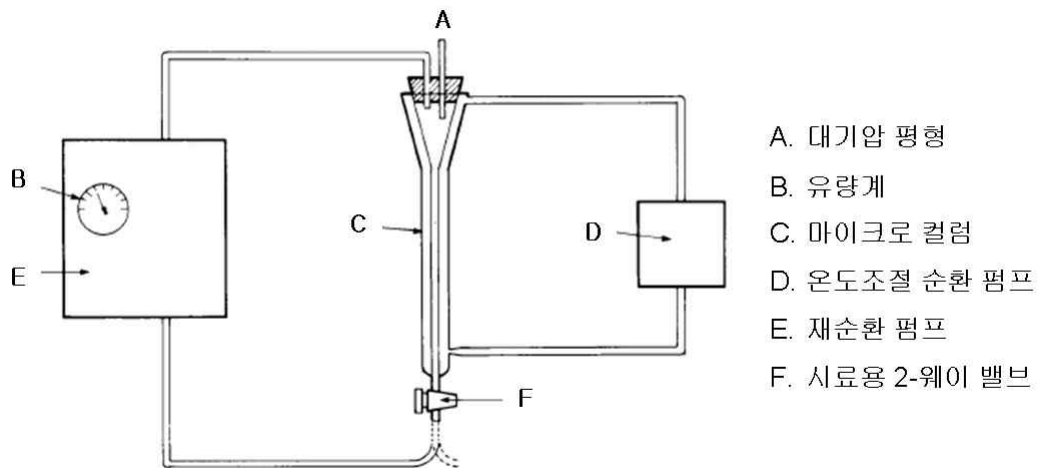


그림 2. 마이크로 컬럼과 재순환 펌프의 연결 예시

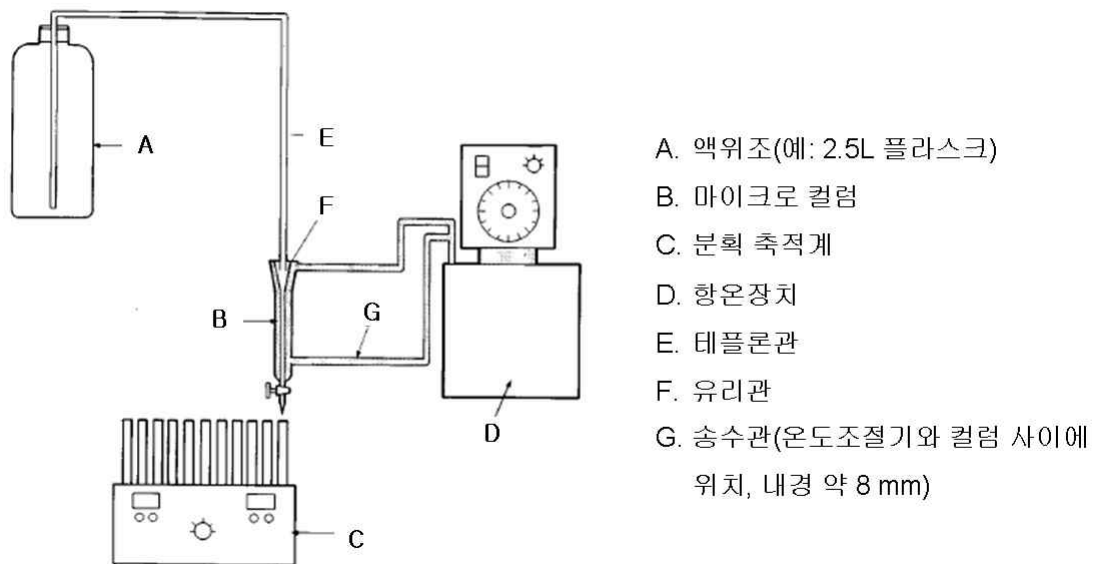


그림 3. 마이크로 컬럼과 액위조의 연결 예시

1.3.3 지지체 충전

약 600 mg의 지지체를 50 mL 둥근바닥 플라스크에 넣는다. 적당량의 시험물질을 휘발성 용매(분석시약용 등급)에 녹이고 이 용액 적당량을 지지체에 첨가한다. 휘발성 용매는 회전식 증발기를 이용하여 완전히 증발시키며 용매가 완전히 증발되지 않으면 표면이 분할되어 용리단계에서 지지체의 물 포화가 이루어지지 않으므로 주의한다. 충전된 지지체를 약 5 mL의 물에 2 시간 동안 담가둔 뒤, 이 현탁액을 마이크로 컬럼에 붓는다. 또는 건조한 지지체를 물이 채워진 마이크로 컬럼에 넣고 평형에 도달할 때까지 2 시간 동안 기다린다.

지지체의 충전이 잘못되어 되어 잘못된 시험 결과를 야기할 수 있으므로(예 : 시험물질이 기름의 형태로 떨어지는 경우) 이러한 경우는 충분히 조사하여 상세히 보고되어야 한다.

1.3.4 시험절차

(1) 재순환 펌프를 사용할 경우

컬럼을 통해 물을 흘려보내기 시작하며 이 때 유속은 25 mL/h가 적당하다. 이는 앞서 설명한 컬럼에 대해 시간당 충전 부피의 10 배에 해당한다. 순환이 시작되면 수용성 불순물을 제거하기 위해 최소한 처음 5 개 충전 부피는 버려야 한다. 그런 다음, 평형상태(5 개 연속적인 시료의 농도 편차가 $\pm 30\%$ 이상 나지 않는 상태)에 도달할 때까지 펌프를 가동한다. 시험물질은 최소 충전 부피의 10 배에 해당하는 공간을 통과하는데 상응하는 시간 간격으로 분리되어야 한다. 사용하는 분석 방법에 따라 평형상태에 도달했다는 것을 보여주는 농도/시간 곡선을 만드는 것이 좋다.

(2) 액위조를 사용할 경우

연속적으로 분리된 용출액 분획을 모아 분석한다. 최소 5 개의 연속 분획에서 농도 차이가 $\pm 30\%$ 이상 나지 않는 중간 용출액 범위의 분획을 이용하여 용해도를 측정한다.

1.3.5 시험상의 유의사항

(1) 용리제로는 2 차 증류수를 가장 많이 사용한다. 10 M Ω /cm 이상의 저

항를 가지고 총 유기탄소 함유량이 0.01 % 이하인 탈이온수도 용리제로 사용할 수 있다.

(2) 재순환펌프를 사용하는 방법과 액위조를 사용하는 방법 모두 두 번째 시험은 처음 액량의 반으로 수행한다. 두 시험의 결과가 일치하면 시험은 성공적으로 수행된 것이다. 액량을 반으로 낮추어 시험했을 때의 용해도 측정치가 높게 나올 경우 다시 액량을 반으로 줄여 시험을 수행하고 연속적으로 같은 용해도 측정값이 나올 때까지 반복 시험한다.

(3) 틸드효과 검사법을 사용하여 분획에 콜로이드 물질이 존재하는지 여부를 검사해야 한다. 콜로이드가 있으면 시험 결과가 부정확하므로 컬럼의 필터 효과를 높여 재시험을 실시하여야 한다.

(4) 각 시료의 pH를 측정한다.

1.4 플라스크법

1.4.1 원리

시험물질(고체인 경우 분쇄시켜야 함)을 시험 온도보다 약간 높은 온도에서 물에 용해시킨다. 포화상태에 도달하면 혼합물을 냉각시켜 시험 온도로 유지시킨다. 포화평형에 도달한 적절한 샘플링이 확인되면 시험 온도에서 직접 측정할 수도 있다. 그 후, 완전히 녹은 것으로 확인된 수용액 상태에서 시험물질의 질량농도를 적절한 분석방법으로 측정한다(주 2).

1.4.2 장치 및 기구

- (1) 실험용 유리제품 및 장비
- (2) 항온이 유지되는 교반장치
- (3) 원심분리기(가급적이면 온도조절이 가능한) : 에멀전용
- (4) 분석 장비

1.4.3 시험절차

예비시험을 통해 원하는 양의 물을 포화시키는데 필요한 시험물질의 양을 결정한다. 유리마개가 달린 유리용기 3 개에 각각 시험물질을 넣고 뚜껑을 닫은 후 5

회색 무게를 측정한다. 선택한 양의 물을 각 용기에 넣는다. 용기를 마개로 막고 30 °C에서 교반한다. 이때 항온 수조 내에 설치된 자석 교반기와 같이 항온 유지 기능이 있는 교반 장치를 사용한다. 하루가 지난 뒤, 시험용기 중 하나를 꺼내어 가끔씩 흔들어주어 시험 온도에서 24 시간 동안 평형상태가 되도록 한다. 그런 다음 내용물을 시험 온도에서 원심분리 시킨 후, 적당한 분석법을 이용하여 투명한 액상에 존재하는 시험물질의 농도를 측정한다. 나머지 두 개 용기도 각각 2 일, 3 일간 30 °C에서 초기 평형상태에 도달하도록 한 뒤 같은 방법으로 처리한다. 마지막 두 용기에서 측정한 시험물질의 농도 편차가 15 % 이하이면 만족할 만한 시험을 수행한 것이다. 만약 용기 1, 2, 3에서 얻은 측정값이 증가하는 경향을 보이면 평형에 이르는 시간을 늘려서 전체 시험 과정을 반복해야 한다. 시험을 수행할 때 30 °C에서 미리 항온처리 하지 않아도 된다. 포화 평형 속도를 추정하기 위해서 측정 농도에 영향을 주지 않을 정도로 교반 시간을 조절한다. 각 시료의 pH를 측정한다.

1.5 분석

용해도 측정에 있어서 소량의 수용성 불순물도 시험결과에 큰 오차를 일으킬 수 있으므로 물질의 특성에 따라 적절한 분석법(예 : 기체 크로마토그래피, 액체 크로마토그래피, 적정, 광도측정법, 전압전류법 등)을 사용한다.

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

1.1 컬럼 용리법

각 시험별로 포화 정점에서 취할 수 있는 최소 5 개 이상의 연속적인 시료의 평균값과 표준편차를 계산해야 한다. 다른 액량에서 수행된 2 번의 시험에서 얻어진 평균값의 편차가 30 % 이상이면 안 된다.

1.2 플라스크법

3 개의 플라스크로부터 얻어진 측정값들의 편차가 15 % 이하인 값들의 평균값을 구한다.

2. 시험결과와 보고

결과보고서에는 다음과 같은 사항을 기재한다.

2.1 시험실시기관의 명칭 및 소재지

2.2 시험책임자 및 담당자 성명, 소속

2.3 시험개시일 및 종료일, 시험기간

2.4 시험물질 : (1) 화학물질의 명칭(일반명, 상품명 등 명기)

(2) 입수처, 입수일

(3) 순도 또는 불순물

2.5 시험결과

2.5.1 컬럼 용리법

(1) 예비시험 결과

(2) 시험물질의 특성 및 불순물 (필요한 경우 예비정화 단계)

(3) 각 시료의 농도, 유량 및 pH

(4) 각 실험의 포화 정점에서 최소 5 개 이상 시료의 평균 및 표준 편차

(5) 최소 2 회 이상 연속 실험 평균값

(6) 포화과정 동안의 수온

(7) 분석방법

(8) 지지체의 특성

(9) 지지체의 충전에 대한 정보

(10) 사용된 용매

(11) 시험 중 시험물질의 화학적 불안정성에 대한 근거

(12) 결과 해석과 관련된 정보 (불순물 및 물질의 물리적 상태 등)

2.5.2 플라스크법

(1) 예비시험 결과

- (2) 시험물질의 특성 및 불순물 (필요한 경우 예비정화 단계)
- (3) 각 플라스크에 대한 분석법 및 1 개 이상의 측정값에 대한 평균치
- (4) 각 시료의 pH
- (5) 각 플라스크에서 얻은 값의 평균치
- (6) 시험온도
- (7) 분석방법
- (8) 시험 중 시험물질의 화학적 불안정성에 대한 근거
- (9) 결과 해석과 관련된 정보 (불순물 및 물질의 물리적 상태 등)

- 주1) NF T 20-045 (AFNOR) (September 1985). Chemical products for industrial use - Determination of water solubility of solids and liquids with low solubility - Column elution method
- 주2) NF T 20-046 (AFNOR) (September 1985). Chemical products for industrial use - Determination of water solubility of solids and liquids with high solubility - Flask method

제5항 증기압시험

I. 개요

1. 목적

본 시험은 다양한 방법을 통해 화학물질의 증기압을 측정하는데 목적이 있다.

2. 정의 및 단위

2.1 증기압

고체나 액체물질의 포화압력

2.2 증기압에서 온도 단위는 켈빈온도(K)로 나타내며, 섭씨온도(°C)를 켈빈온도로 전환하는 식은 다음과 같다.

$$T = t + 273.15$$

여기에서, T : 켈빈온도(K)

t : 섭씨온도(°C)

2.3 압력의 단위는 파스칼(Pa)을 사용하며 다음의 환산식이 사용된다.

$$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg} = 1.333 \times 10^2 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

II. 시험

열역학적 평형상태에서 순수한 물질의 증기압은 온도의 함수이다. 일반적으로 증기압은 여러 온도에서 측정되는데 Clapeyron-clausius식에 따라 제한된 온

도 범위 내에서 순수한 물질의 'log 증기압'은 열역학적 온도와 반비례한다. 자세한 기초원리는 주 1과 2에 수록되어 있다.

$$\log P = \frac{\Delta H_v}{2.3RT} + \text{상수}$$

여기에서, P = 물질의 증기 압력(단위 : Pa)

ΔH_v = 증발열(단위 : J/mol)

R = 보편 기체 상수(단위 : 8.314 J/mol · K)

T = 열역학적 온도(단위 : K)

10^{-10} 에서 10^5 Pa에 이르는 광범위한 범위의 증기압을 하나의 시험방법으로 측정할 수는 없다. 본 시험법에는 다양한 증기압 범위를 갖는 화학물질에 적용할 수 있는 8 개 증기압 측정 방법이 수록되어 있다. <표>에 각 시험 방법의 적용 및 권장 측정 범위 등이 비교되어 있다. 이 방법들은 시험 조건하에서 분해되지 않는 화합물에서만 적용할 수 있다. 기술적인 이유로 시험 방법을 적용할 수 없는 경우에 증기압은 계산으로 산출할 수 있으며 <부록>에 산출방법을 기술하고 있다.

1. 시험방법

1.1 동적 방법(코트렐 시험법)

1.1.1 원리

증기압은 약 10^3 에서 10^5 Pa 사이의 특정 압력에서 물질의 끓는점을 측정함으로써 결정된다. 본 시험법은 끓는점 측정에도 사용되는 방법으로 끓는점이 최대 600 K인 물질까지 적용할 수 있다. 액체의 끓는점은 액체 컬럼의 정수압으로 인해 표면으로부터 3 cm ~ 4 cm 아래 위치에서 약 0.1 °C 정도 높게 나타난다. 코트렐 시험법(주 3)에서 온도계는 액체의 표면 위 증기에 위치하며 끓는 액체는 온도계의 수은구 위로 연속적으로 올라가도록 되어있다. 대기압 하에서 증기와 평형상태인 얇은 액체막이 수은구를 덮으므로 온도계 과열이나 정수압으로 인

해 발생하는 오차 없이 정확한 끓는점을 읽을 수 있다. 그림 1에 코트렐에 의해 최초로 고안된 펌프의 모식도가 제시되어 있다. 관 A는 끓는 액체를 담고 있고 바닥에 봉하여진 백금 철사 B는 액체가 균일하게 끓을 수 있도록 도와준다. 측관 C는 냉각기로 연결되고 덮개 D는 차가운 응축액이 온도계 E에 닿지 않도록 한다. 관 A에 들어있는 액체가 끓으면 깔때기로 모아진 기포와 액체는 펌프 F의 두 가로대(arm)를 통해 온도계 수은구 위로 떨어진다.

<표> 시험방법의 종류별 정확도 및 권장범위

측정 방법	물질		추정 반복성	추정 재현성	권장 범위
	고체	액체			
동적 방법 (Dynamic method)	낮은 녹는점	가능	1 % ~ 10 % (최대 25 %)	1 % ~ 10 % (최대 25 %)	$10^3 \text{ Pa} \sim 2 \times 10^3 \text{ Pa}$ $2 \times 10^3 \text{ Pa} \sim 10^5 \text{ Pa}$
정적 방법 (Static method)	가능	가능	5 % ~ 10 %	5 % ~ 10 %	$10 \text{ Pa} \sim 10^5 \text{ Pa}$ $10^{-2} \text{ Pa} \sim 10^5 \text{ Pa}$
Isoteniscope법	가능	가능	5 % ~ 10 %	5 % ~ 10 %	$10^2 \text{ Pa} \sim 10^5 \text{ Pa}$
분출법(Effusion method) 증기압 균형 측정법	가능	가능	5 % ~ 20 %	최대 50 %	$10^{-3} \text{ Pa} \sim 1 \text{ Pa}$
분출법(Effusion method) 크누센 셀 측정법 (Knudsen cell)	가능	가능	10 % ~ 30 %	-	$10^{-10} \text{ Pa} \sim 1 \text{ Pa}$
분출법(Effusion method) 등온 열중량 측정기 (Isothermal thermogravimetry)	가능	가능	5 % ~ 30 %	최대 50 %	$10^{-10} \text{ Pa} \sim 1 \text{ Pa}$
기체 포화법 (Gas saturation method)	가능	가능	10 % ~ 30 %	최대 50 %	$10^{-10} \text{ Pa} \sim 10^3 \text{ Pa}$
점성 진공법 (Spinning rotor method)	가능	가능	10 % ~ 20 %	-	$10^{-4} \text{ Pa} \sim 0.5 \text{ Pa}$

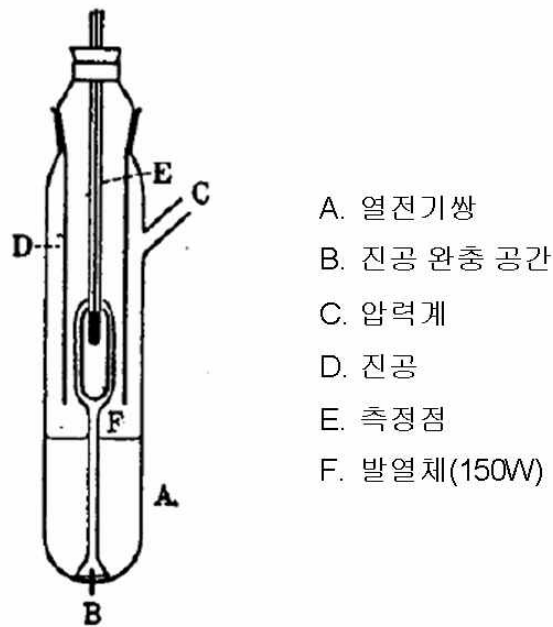


그림 1. 코트렐 펌프

1.1.2 장치 및 기구

코트렐의 원리에 따른 정교한 장치의 모식도가 그림 2에 제시되어있다. 이 장치는 아래쪽에 끓는 부분을 포함하는 관, 중간에 냉각 장치, 위쪽에 방출구와 플랜지(Flange)로 구성되어 있다. 코트렐 펌프는 전기 카트리지로 가열되는 끓는 부분에 위치한다. 온도는 열전기쌍(Jacketed thermocouple) 또는 위쪽 플랜지를 통해 삽입된 저항 온도계로 측정된다. 방출구는 압력 조절 장치에 연결되어 있다. 그밖에 진공 펌프, 진공 완충 공간, 압력 조절기로 질소를 방출하는 정압기(Manostat) 및 압력계(Manometer)로 구성되어 있다.

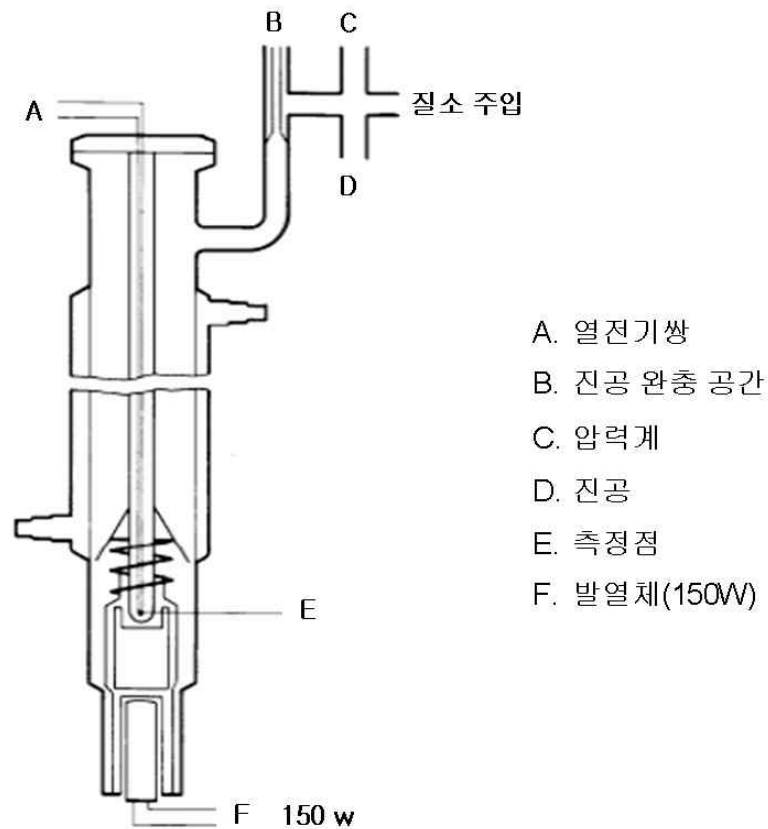


그림 2. 동적 방법의 장치도

1.1.3 시험절차

시험물질을 코트렐 장치의 끓는 부분에 넣는다. 분말 형태가 아닌 고체 시험물질의 경우 냉각 자켓을 가열시킨다. 장치의 테두리를 잘 밀봉하고 시험물질 중의 기체를 제거한다. 거품이 발생하는 물질의 증기압은 본 시험 방법에 의해서는 측정할 수 없다.

가장 낮은 압력에서 설치를 하고 가열을 시작한다. 동시에 온도 감지기를 기록계에 연결한다. 일정한 압력에서 끓는점이 일정하게 유지된다면 평형상태에 도달한 것이다. 끓는 동안 충격이 가해지지 않도록 주의해야하며 냉각기에서 완전히 응축이 일어나야 한다. 녹는점이 낮은 고체 시험물질의 증기압을 측정할 때에는 냉각기가 막히지 않도록 주의해야 한다.

평형점을 기록한 후 보다 높은 압력으로 시험을 수행한다. 압력이 10^5 Pa에 도달할 때까지 이 과정을 반복한다(전체적으로 약 5 개 ~ 10 개의 측정점을 둔다).

압력을 낮추면서 점검했을 때 평형점이 반복되어야 한다.

1.2 정적 방법

1.2.1 원리

정적 방법은 특정 온도에서 열역학적 평형상태의 증기압을 측정하는 방법이다(주 4). 본 시험법은 $10\text{ Pa} \sim 10^5\text{ Pa}$ 범위에서 다성분 액체 및 고체 시험물질에 적용할 수 있으며 주의를 기울인다면 $1\text{ Pa} \sim 10\text{ Pa}$ 범위에서도 적용할 수 있다.

1.2.2 장치 및 기구

그림 3에 장치에 대한 모식도가 제시되어 있다. 정적 방법의 장치는 항온조(정밀도 $\pm 0.2\text{ K}$), 진공관에 연결되는 시료 용기, 압력계 및 압력조절 장치로 이루어진다. 시료 챔버는 밸브와 영점 지표가 되는 시차압력계(적절한 압력계 유체가 들어있는 U자관)를 통해 진공관과 연결된다(그림 3A). 압력 범위 및 시험물질의 화학적 특성에 따라, 수은, 프탈레이트, 실리콘이 시차압력계 유체로 사용된다. 그러나 환경오염을 고려하여 가능하면 수은의 사용은 피하도록 한다. 시험물질이 U자관 내의 유체에 상당량 용해되거나 반응해서는 안 된다. U자관 대신 압력계를 사용할 수도 있다(그림 3B). 대기압 $\sim 10^2\text{ Pa}$ 범위에서는 수은을 사용할 수 있고, 실리콘 유체 및 프탈레이트는 10^2 이하에서 10 Pa 범위에서 사용할 수 있다. 10^2 Pa 이하의 범위에서 사용할 수 있는 압력계도 있으며 10^{-1} Pa 이하의 범위에서도 사용할 수 있는 가열성 막 압력계(Heatable membrane capacity manometer)도 있다. 온도는 시험물질이 들어있는 용기 외벽 또는 용기 자체에서 측정한다.

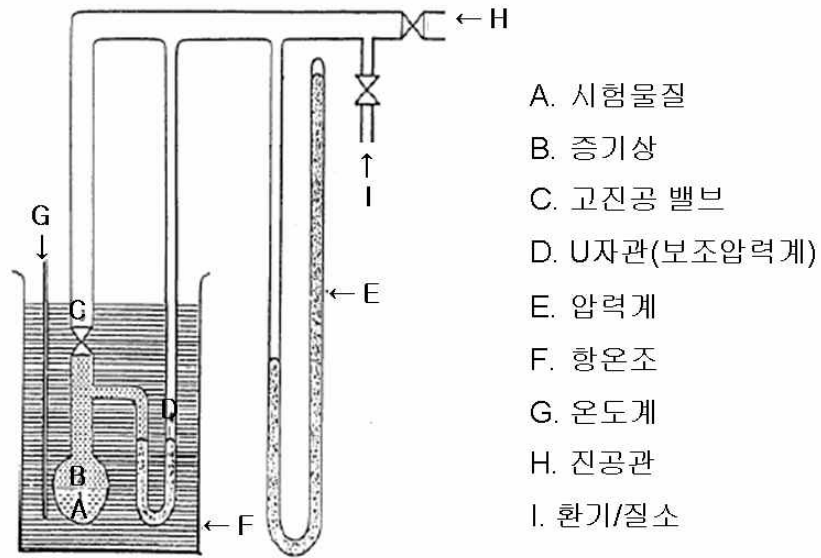


그림 3A. 정적 방법의 장치도

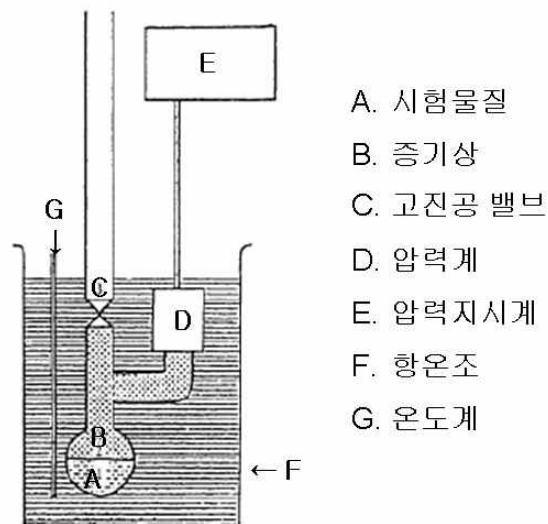


그림 3B. 정적 방법의 장치도

1.2.3 시험절차

시험물질의 특성에 따라 적절한 액체를 선택하고 그림 3A의 U자관에 액체를 채운다. 눈금을 읽기 전에 상승된 온도에서 가스를 제거한다. 시험물질을 장치에 넣고 낮아진 온도에서 가스를 제거한다. 다성분 시험물질인 경우 시험물질의 조성

이 변하지 않도록 충분히 낮은 온도에서 시험한다. 교반을 하면 보다 빨리 평형 상태에 도달할 수 있다. 시험물질을 액화질소 혹은 드라이아이스로 냉각시킬 수 있으나 공기나 펌프 유체의 응축이 일어나지 않도록 주의해야 한다. 시료 용기 위의 밸브를 열고 몇 분간 가스를 제거하고 필요하면 여러 번 반복해서 가스를 제거한다.

밸브를 잠근 상태에서 시험물질을 가열하면 증기압이 상승하여 U자관 안에 있는 유체의 평형상태가 깨지게 된다. 다시 평형상태를 이루기 위해, 차동 지압계가 '0'을 가리킬 때까지 질소 혹은 공기가 장치에 주입한다. 압력은 압력계 또는 보다 정밀한 장치로 읽을 수 있으며 이 압력이 측정온도에서 시험물질의 증기압에 해당한다. 그림 3B에 설명한 장치를 사용하면 직접 증기압을 읽을 수 있다.

원하는 최대 온도까지 적절한 세부 온도 구간으로 나누어(전체 약 5 개 ~ 10 개의 측정점) 증기압을 측정한다.

낮은 온도에서 측정할 경우 반복해서 압력값을 읽어야 한다. 반복 측정값이 온도 상승별 곡선과 일치하지 않으면 그 원인은 다음과 같다.

- (1) 시험물질에 공기가 포함되어 있거나(즉, 점성이 높은 물질인 경우) 시험물질의 끓는점이 낮아 가열하는 동안 소실되는 경우
- (2) 시험물질이 시험 온도 범위 내에서 분해나 중합반응과 같은 화학반응을 일으키는 경우

1.3 Isoteniscope법

1.3.1 원리

Isoteniscope법은 정적 방법의 원리에 기초한다(주 5). 항온이 유지되는 구형 용기에 시험물질을 넣고 압력계와 진공 펌프에 연결한다. 감압 하에서 가스를 제거하면 시험물질보다 휘발성이 높은 불순물들이 제거된다. 선택된 온도에서 시험물질의 증기압은 이미 알고 있는 불활성 가스의 압력과 균형을 이룬다. Isoteniscope법은 액체 탄화수소의 증기압을 측정하기 위해 개발되었지만 고체 시험물질의 증기압 측정에도 적용할 수 있다. 이 방법은 다성분 시험물질의 증

기압 측정에는 적합하지 않으며 비휘발성 불순물을 함유한 시료의 경우 결과에 미세한 오차가 발생할 수 있다. 권장범위는 $10^2 \text{ Pa} \sim 10^5 \text{ Pa}$ 이다.

1.3.2 장치 및 기구

측정 장치의 모식도가 그림 4에 제시되어 있으며 상세도는 주 5 (ASTM D 2879-86)에 제시되어 있다.

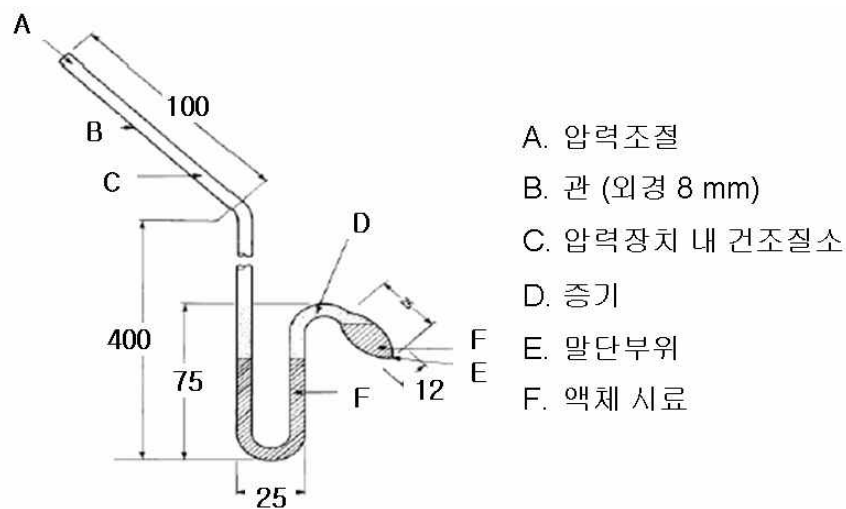


그림 4. Isotenoscope법의 장치도(단위 : mm)

1.3.3 시험절차

(1) 액체 시험물질

시험물질이 액체인 경우 시험물질 자체가 차동 압력계에서 유체 역할을 한다. 구형 시험용기와 압력계 U자관 부위를 채울 정도로 충분한 양의 시험물질을 넣는다. Isotenoscope를 진공 장치에 연결하여 진공시킨 후 질소를 충전한다. 잔여 산소를 제거하기 위해 이러한 진공화 단계를 2 회 반복한다. 구형 시험용기 및 압력계 내의 얇은 층으로 시험물질이 잘 퍼져나가도록 질소로 채우고 수평하게 놓는다. 이 장치의 압력을 133 Pa로 낮추고 용출된 가스가 제거되도록 시험물질이 끓기 시작할 때까지 서서히 가열한다. 다음에 시험물질이 구형 시험용기와 압력계 U자관 부위를 채울 수 있도록 조절한다. 압력을 133 Pa로 유지시킨다. 방출된 시험물질의 증기가 시험용기 상부와 압력계 가지관으로부터 압력

계를 치환시킬 정도로 충분히 팽창될 때까지 시험용기의 말단 부위를 약한 불로 가열시키면 질소 없이 증기로만 채워진 공간이 생긴다. 그런 다음 항온조에 넣고 질소의 압력이 시험물질의 압력과 같아지도록 조정한다. 평형에 도달하면 질소의 압력은 시험물질의 증기압과 동일하게 된다.

(2) 고체 시험물질

시험물질이 고체인 경우 압력 및 온도 범위에 따라 실리콘 혹은 프탈레이트와 같은 적절한 압력계 유체를 사용한다. 긴 가지관에 달린 불록한 부위로 탈가스화 시킨 압력계 유체를 주입한다. 그 다음에 시험물질을 시험용기에 넣고 온도를 높여 가스를 제거하고 압력계 유체가 U자관 안으로 흘러들어갈 수 있도록 기울인다.

1.4 분출법(증기압 균형 측정법)(주 6)

1.4.1 원리

시험물질을 진공상태인 종모양의 덮개 안에 놓인 작은 용해로에 넣고 가열한다. 용해로는 직경이 알려진 작은 구멍들이 있는 뚜껑으로 덮는다. 시험물질의 증기는 여러 개의 구멍 중 하나를 통해 빠져나와 고감도 저울로 보내지는데 이 저울 또한 진공상태의 종모양의 덮개로 덮여있다. 저울 접시(Balance pan)는 열전도를 통해 외부로 열이 분산되도록 냉동 박스(Refrigeration box)로 둘러싸여 있기도 하고 복사 냉각에 의해 그 위에 증기 응축이 일어나지 않도록 고안되기도 한다. 분출된 증기의 힘은 저울에서의 힘으로 나타난다. 증기압은 저울 접시에 작용한 힘으로부터 직접 구하거나 Hertz-knudsen 식(주 1)을 사용해 증발율로부터 구한다. 권장 범위는 10^{-3} Pa ~ 1 Pa 이다.

$$P = G \sqrt{\frac{2\pi RT \times 10^3}{M}}$$

여기에서, G = 증발률(단위 : kg/sec · m²)

M = 분자량(단위 : g/mol)

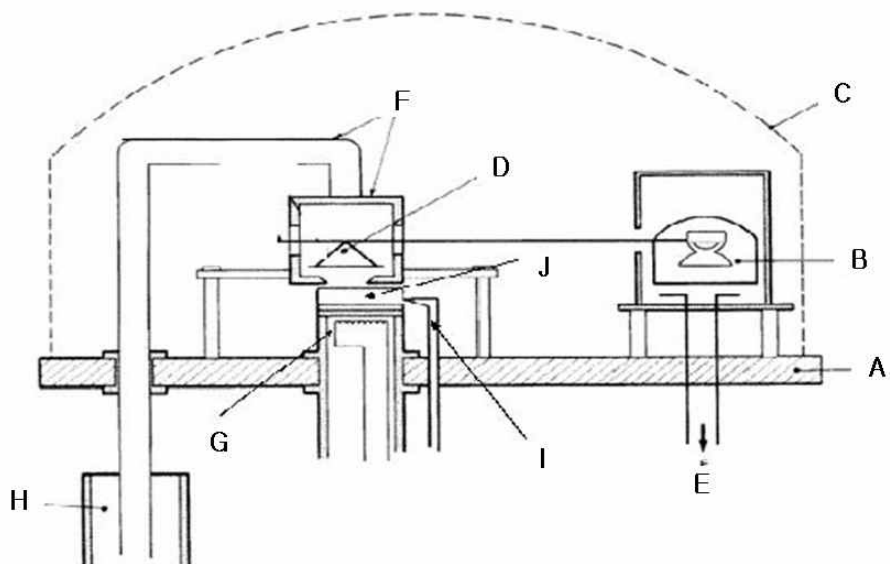
T = 온도(단위 : K)

R = 보편 기체 상수(단위 : 8.314 J/mol · K)

P = 증기 압력(단위 : Pa)

1.4.2 장치 및 기구

그림 5에 장치에 대한 모식도가 제시되어 있다.



- | | |
|---------------|-----------------------|
| A. 밑판 | F. 냉각박스 및 냉각바 |
| B. 이동코일장치 | G. 증발용해로 |
| C. 종모양 덮개 | H. 액체질소가 들어있는 듀어 플라스크 |
| D. 천칭접시 달린 저울 | I. 시험물질 온도측정 |
| E. 진공 측정 장치 | J. 시험물질 |

그림 5. 분출법(증기압 균형)의 장치도

1.5 분출법(크누센 셀 측정법)

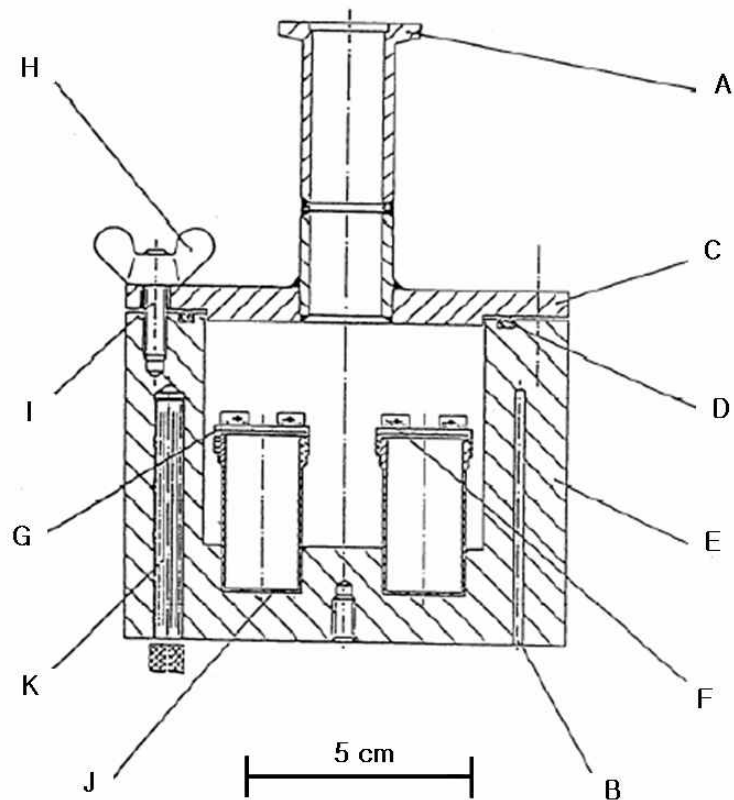
1.5.1 원리

이 방법은 초진공 상태에서 미세구멍을 통해 일정 시간 동안 증기의 형태로 크누센 셀(주 7) 밖으로 흘러나가는 시험물질의 추정 질량값에 근거한다. 유출된 증기의 질량은 크누센 셀 질량의 감소치를 측정하거나 낮은 온도에서 증기를 응축시켜 휘발된 시험물질의 양을 크로마토그래피로 측정함으로써 구할 수 있다. 각

장치별 매개변수에 따른 보정계수와 Hertz-knudsen식을 사용해 증기 압력을 계산한다(주 8). 권장 범위는 10^{-10} Pa ~ 1 Pa이다(주 9, 10, 11, 12, 13).

1.5.2 장치 및 기구

그림 6에 장치에 대한 모식도가 제시되어 있다.



- | | |
|---------------------------|-----------------------|
| A. 진공장치에 연결 | D. 유출셀 설치 및 제거 장치 |
| B. 백금 저항 온도계 또는 온도측정 및 조절 | G. 실 덮개(Threaded lid) |
| A. 진공탱크용 덮개 | H. 나비모양 너트 |
| B. O-ring | I. 볼트 |
| C. 알루미늄 진공탱크 | J. 스테인레스 유출 셀 |
| | K. 히터 카트리지 |

그림 6. 분출법(크누센 셀 측정법) 장치도

1.6 분출법(등온 열중량 측정법)

1.6.1 원리

본 시험법은 열중량 측정법(주 9, 주 14, 주 15, 주 16, 주 17, 주 18, 주 19)을 이용하여 상승된 온도 및 대기압에서 시험물질의 가속 증발 속도를 측정하는 방법이다. 시험물질을 천천히 흐르는 불활성 가스 압력에 노출시키고 적절한 시간 동안 한정된 등온 온도 $T(K)$ 에서 질량 손실을 관찰하여 증발률 v_T 를 구한다. $\log p_T$ 와 $\log v_T$ 의 선형관계를 이용해 v_T 값으로부터 증기압 p_T 을 계산한다. 필요하다면, $\log p_T$ vs $1/T$ 의 회귀 분석으로 20 °C 및 25 °C에서의 증기압을 추정할 수 있다. 측정된 질량 손실의 오역을 피하기 위해 본 시험법은 10^{-10} Pa (10^{-12} mbar)정도로 증기압이 낮고 순도가 100 %에 가까운 물질에 적용한다.

1.6.2 장치 및 기구

그림 7에 장치에 대한 모식도가 제시되어 있다. 항온 조절 챔버 내미량 저울 위에 달려있는 시료 이동판에 건조 질소 가스를 흘려보내면 시험물질에서 증발된 분자를 운반한다. 챔버를 그대로 놔두면 가스는 흡착 장치로 정화된다.

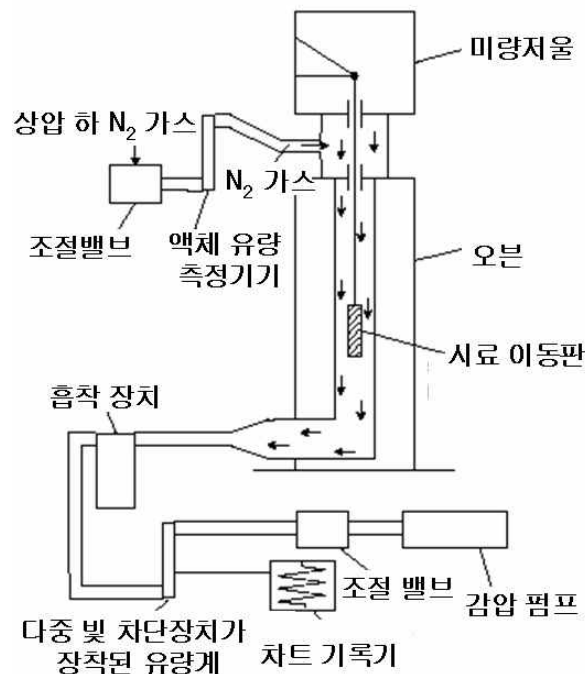


그림 7. 분출법(등온 열중량 측정법) 장치도

1.6.3 시험절차

거친 유리판 표면에 시험물질을 균일한 층으로 바른다. 고체인 경우, 시료판을 적당한 용매에 녹인 시험물질 용액으로 균일하게 적신 후 불활성 기체로 건조시킨다. 시험물질로 코팅된 시료판을 열 중량 분석기에 장착한 후 시간대별로 질량 손실을 계속해서 측정한다. 시료판의 질량 손실 Δm 으로부터 일정 온도에서의 증발률 v_T 를 계산한다.

$$v_T = \frac{\Delta m}{F \cdot t} (gcm^{-2}h^{-1})$$

여기에서, F : 코팅 처리된 시험물질의 표면적(보통은 시료판의 표면적)

t : 질량 손실 Δm 에 걸리는 시간

증발률 v_T 함수를 이용하여 다음 식으로부터 증기압 p_T 를 구한다. 여기서 'C'와 'D'는 사용된 시험 장치에 대한 특정 상수로 측정 챔버의 직경 및 기체 유속에 따라 달라진다. 이러한 상수값은 증기압을 알고 있는 화학물질의 증기압을 측정하여 $\log p_T$ vs $\log v_T$ 회귀 분석(주 10, 주 20, 주 21)으로 결정한다.

$$\log p_T = C + D \cdot \log v_T$$

증기 압력 P_T 와 온도 $T(K)$ 의 관계는 아래와 같다. 여기서, 'A' 및 'B'는 $\log P_T$ vs $1/T$ 회귀 분석으로 구할 수 있는 상수다. 이 식을 이용하여 다른 모든 온도에서의 증기압을 외삽법으로 추정하여 구할 수 있다.

$$\log p_T = A + B \cdot \frac{1}{T}$$

1.7 기체 포화법(주 22)

1.7.1 원리

일반적으로 상온에서 일정 유속의 불활성 가스를 시험물질 위 또는 내부로 통과시켜 충분히 포화되도록 한다. 일반적으로 흡착제를 사용하여 이동한 물질을 포집하고 그 양을 측정한다. 증기를 포집하여 분석하는 방법 대신 기체 크로마토그래피와 같은 In-train 분석법을 사용하여 이동한 물질의 양을 정량적으로 측정할 수도 있다. 이상기체방정식을 따르고, 기체 혼합물의 총 압력이 구성 기체 압력의 합과 같다는 가정 하에서 증기압을 계산한다. 이미 알고 있는 총 기체 부피와 이동한 물질의 무게로부터 시험물질의 분압, 즉 증기압을 구한다.

본 시험법은 증기압이 10^{-10} Pa(주 9, 주 10, 주 11, 주 12, 주 13) 이하인 고체 및 액체 시험물질에 적용할 수 있다. 이 방법은 10^3 Pa 이하의 증기압 측정에 적용하였을 때 가장 신뢰할 수 있으며 10^3 Pa 이상에서는 일반적으로 증기압이 과대 측정되는 경향이 있는데 이는 에어로졸의 생성에 의한 것으로 보인다. 증기압 측정은 상온에서 이루어지므로 고온에서 측정한 수치를 외삽할 필요는 없다. 고온에서 얻어진 수치로 외삽을 하게 되면 종종 심각한 오차가 생길 수 있으므로 피하는 것이 좋다.

1.7.2 장치 및 기구

그림 8에 장치에 대한 모식도가 제시되어 있다. 본 시험법은 항온 박스를 필요로 한다. 그림 8에 나타나 있는 것처럼 항온 박스에는 고체 혹은 액체 시료를 삼중 분석을 할 수 있도록 3 개의 고체 시료 홀더와 3 개의 액체 시료 홀더를 갖추고 있다. 온도는 ± 0.5 °C 내로 조절된다.

일반적으로 질소를 불활성 운반 가스로 사용하지만 가끔 다른 기체가 필요할 때도 있다(주 23). 운반 가스는 반드시 건조된 상태이어야 한다. 가스는 니들 밸브(직경 0.79 mm인 구멍)에 의해 조절되어 6 개의 방향으로 흐른다. 내경 3.8 mm의 구리 관을 통해 가스가 박스 안으로 흘러들어가게 한다. 온도가 평형상태에 도달한 후 가스는 시험물질과 흡착 트랩을 통과하여 항온 박스 밖으로 빠져나간다.

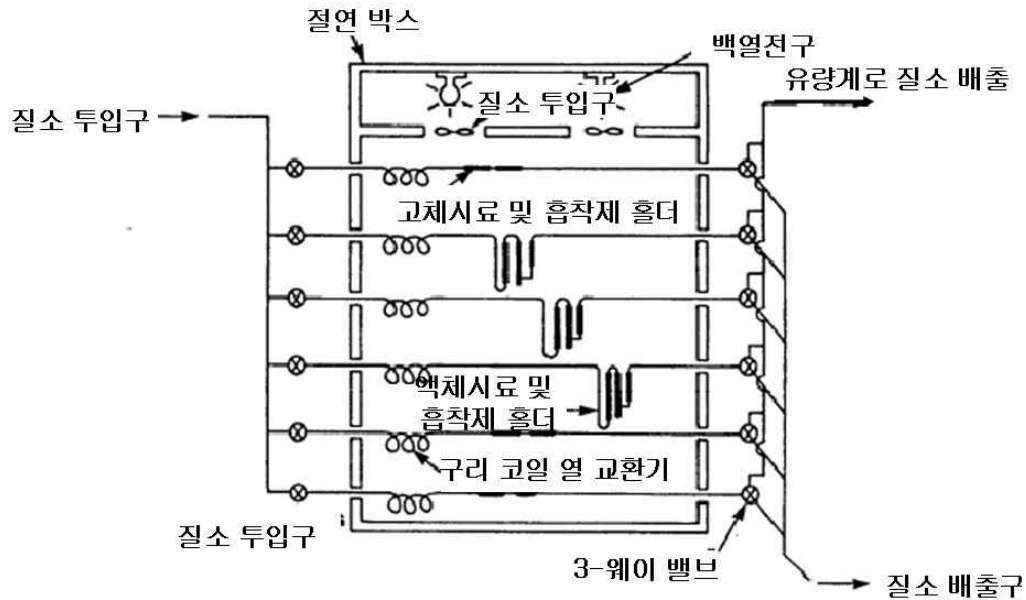


그림 8. 기체 포화법 장치도

고체 시험물질은 내경 5 mm의 유리관의 유리솜 사이에 충전 시킨다(그림 9). 그림 10에는 액체 시험물질 홀더와 흡착 장치에 대한 모식도가 제시되어 있다. 액체의 증기압을 측정할 때 가장 재현성이 높은 방법은 유리구슬 혹은 실리카와 같은 불활성 흡착제 표면을 액체 시험물질로 코팅하고 이 유리구슬로 홀더를 충전 시키는 방법이다. 대체 방법으로는 운반 가스를 액체 시험물질 칼럼을 통해 굵은 프리트(Coarse frit)과 거품을 통과하도록 하는 방법이다.

흡착 장치는 전면 및 후면에 흡착 부위를 갖고 있다. 증기압이 매우 낮을 경우 소량만이 흡착제에 흡착되고 시료와 흡착제 사이의 유리솜과 유리관에 흡착이 되면 심각한 문제가 발생한다.

증발된 물질을 모으는 다른 효과적인 방법은 고체 이산화탄소(드라이아이스)로 냉각시킨 트랩을 이용하는 방법이다. 이 방법은 포화기 칼럼에서 역압(Back pressure)을 일으키지 않으며 모아진 물질을 정량적으로 제거하기 쉽다.

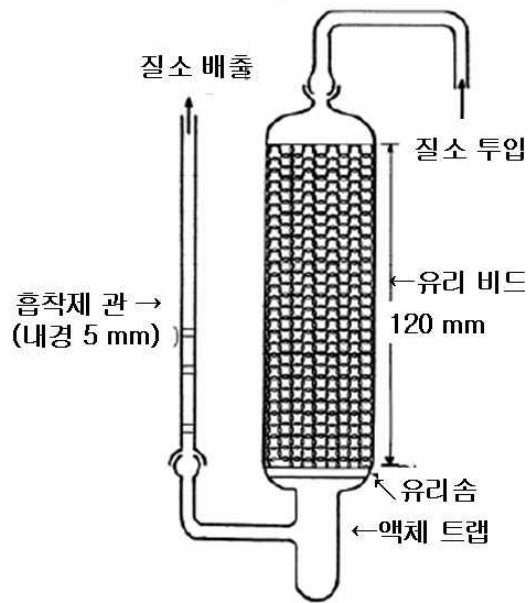
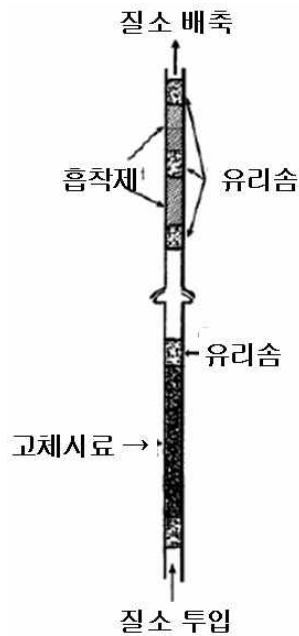


그림 9. 고체시료 홀더 및 흡착장치 그림 10. 액체시료 홀더 및 흡착장치

1.7.3 시험절차

유출되는 운반 가스의 유속은 실온에서 측정한다. 운반 가스의 전체 부피를 정확히 알기 위해 시험 중 수시로 유속을 점검해야 한다. 질량 유량계로 계속 확인하는 것이 좋다. 가스상이 포화되려면 상당한 접촉 시간이 필요하므로 낮은 유속으로 가스를 흘려보내야 한다(주 24).

전면 및 후면의 흡착 부위를 분리하고 용매를 가하여 각 부위의 화합물을 탈착시킨 뒤 화합물 용액을 정량적으로 분석한다. 분석방법이나 흡착 및 탈착 용매는 시험물질의 특성에 따라 달라진다. 탈착효율은 이미 알고 있는 양의 시료를 흡착제에 주입·탈착시킨 뒤 회수된 양을 분석하여 결정한다.

운반 가스가 시험물질로 포화된다는 것을 확인하기 위해 3 가지 유속으로 시험을 수행한다. 계산된 증기압이 유속과 상관성이 없는 경우 이 운반 가스는 포화되었다고 본다. 증기 압력은 다음 식에 따라 계산한다.

$$P = \frac{W}{V} \times \frac{RT}{M}$$

여기에서, P = 증기 압력(단위 : Pa)

W = 증발된 시험 물질의 질량(단위 : g)

V = 포화된 기체 부피(단위 : m^3)

R = 보편 기체 상수(단위 : $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)

T = 온도(단위 : K)

M = 시험 물질의 몰 질량(단위 : g/mol)

측정된 부피는 유량계와 포화기 사이의 압력 및 온도 차에 대해 보정되어야 한다.

1.8 회전자법

1.8.1 원리

본 시험법은 회전자 점도계를 사용하는 방법이다. 회전자 점도계의 측정 장치는 소형 강철구로 되어있으며 이는 자기장 내에서 회전장에 의해 회전하도록 만들어져 있다(주 25, 주 26, 주 27). 픽업 코일(Pickup coil)로 회전을 측정한다. 강철구가 주어진 회전속도(일반적으로 초당 약 400 회전)에 도달하면 전류가 멈추고 가스 마찰로 인하여 감속이 발생한다. 회전속도 감소를 시간의 함수로 측정한다. 압력에 따른 강철구의 감속으로부터 증기압을 추정한다. 권장되는 범위는 $10^{-4} \text{ Pa} \sim 0.5 \text{ Pa}$ 이다.

1.8.2 장치 및 기구

그림 11에 장치에 대한 모식도가 제시되어 있다. 측정기의 상단부분은 항온 밀폐실에 위치하며 온도는 $\pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이내로 조절한다. 시료 용기는 분리된 밀폐실에 위치하며 온도는 $\pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이내로 조절한다. 응축을 방지하기 위해 이 장치의 다른 모든 부분을 더 높은 온도로 유지한다. 전체 장치는 고진공 장치에 연결된다.

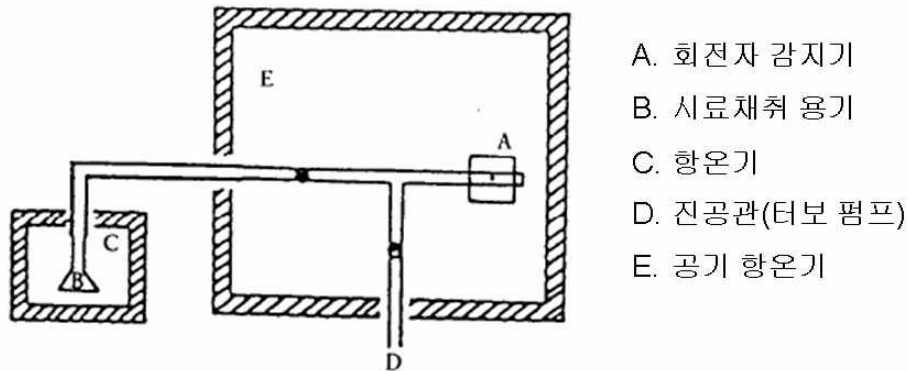


그림 11. 회전자법 장치도

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

모든 시험방법에서 증기압은 최소 2 개 이상의 온도에서 측정하여야 한다. 증기 압력 곡선의 선형 관계를 확인하기 위해서는 $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 범위에서 3 개 이상의 온도를 측정하는 것이 좋다. 분출법(크누센 셀 측정법 및 등온 열중량 측정법)과 기체 포화법의 경우에는 $120^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 범위가 권장된다.

2. 시험결과의 보고

결과보고서에는 다음과 같은 사항을 기재한다.

2.1 시험실시기관의 명칭 및 소재지

2.2 시험책임자 및 담당자 성명, 소속

2.3 시험개시일 및 종료일, 시험기간

2.4 시험물질 : (1) 화학물질의 명칭(일반명, 상품명 등 명기)

(2) 입수처, 입수일

(3) 순도 또는 불순물

2.5 시험결과 : (1) 측정에 사용된 방법

(2) 시험물질의 특성 및 불순물(필요한 경우 예비정제 단계)

(3) $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ (또는 $120^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$) 범위 내에서 최소 2 개 이상의 증기압 및 온도

- (4) 모든 시험 기초자료
- (5) $\log P$ vs $1/T$ 곡선
- (6) 20 °C 또는 25 °C에서의 증기압 추정값
- (7) 시험물질의 상태 변화나 분해와 같은 변화가 관찰될 경우, 아래와 같은 정보를 제시하여야 한다.
 - (a) 발생한 변화의 성질
 - (b) 대기압 하에서 변화가 발생할 때의 온도
 - (c) 전이온도 이하 10 °C, 20 °C에서의 증기압 및 전이온도 이상 10 °C, 20 °C에서의 증기압(고체에서 기체로 전이되는 경우에는 해당사항 없음)
- (8) 결과 해석과 관련된 정보(불순물 및 물리적 상태 등)

- 주1) Ambrose, D. (1975). Experimental Thermodynamics, Vol.II, Le Neindre, B., and Vodar, B., Eds., Butterworths, London.
- 주2) Weissberger R., ed. (1959). Technique of Organic Chemistry, Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed., Vol. I, Part I. Chapter IX, Interscience Publ., New York.
- 주3) Glasstone, S. (1946). Textbook of Physical Chemistry, 2nd ed., Van Nostrand Company, New York.
- 주4) NF T 20-048 AFNOR (September 1985). Chemical products for industrial use - Determination of vapour pressure of solids and liquids within a range from 10⁻¹ to 105 Pa - Static method.
- 주5) ASTM D 2879-86, Standard test method for vapour pressure - temperature relationship and initial decomposition temperature of liquids by isoteniscope.
- 주6) NF T 20-047 AFNOR (September 1985). Chemical products for industrial use - Determination of vapour pressure of solids and liquids within range from 10⁻³ to 1 Pa - Vapour pressure balance method.
- 주7) Knudsen, M. (1909). Ann. Phys. Lpz., 29, 1979; (1911), 34, 593.
- 주8) Ambrose, D., Lawrenson, I.J., Sprake, C.H.S. (1975). J. Chem. Thermodynamics 7, 1173.
- 주9) Schmuckler, M.E., Barefoot, A.C., Kleier, D.A., Cobranchi, D.P. (2000), Vapor pressures of sulfonylurea herbicides; Pest Management Science 56, 521-532.
- 주10) Tomlin, C.D.S. (ed.) (2000). The Pesticide Manual, Twelfth Edition.
- 주11) Friedrich, K., Stambach, K. (1964), Gas chromatographic determination of small vapour pressures determination of the vapour pressures of some triazine herbicides. J. Chromatog. 16, 22-28
- 주12) Grayson, B.T., Fosbraey, L.A. (1982). Pesticide Science 16, 269-278.
- 주13) Rordorf, B.F. (1987), Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty- nine halogenated dibenzo-p-dioxins. Thermochimia Acta 112 Issue 1, 117-122.
- 주14) Gückel, W., Synnatschke, G., Ritttig, R. (1973), A Method for Determining the Volatility of Active Ingredients Used in Plant Protection; Pesticide Science 4, 137-147.
- 주15) Gückel, W., Synnatschke, G., Ritttig, R. (1974), A Method for Determining the Volatility of Active Ingredients Used in Plant Protection II. Application to Formulated

Products; Pesticide Science 5, 393-400.

- 주16) Gückel, W., Kaestel, R., Lewerenz, J., Synnatschke, G. (1982), A Method for Determining the Volatility of Active Ingredients Used in Plant Protection. Part III: The Temperature Relationship between Vapour Pressure and Evaporation Rate; Pesticide Science 13, 161-168.
- 주17) Gückel, W., Kaestel, R., Kroehl, T., Parg, A. (1995), Methods for Determining the Vapour Pressure of Active Ingredients Used in Crop Protection. Part IV: An Improved Thermogravimetric Determination Based on Evaporation Rate; Pesticide Science 45, 27-31.
- 주18) Kroehl, T., Kaestel, R., Koenig, W., Ziegler, H., Koehle, H., Parg, A. (1998), Methods for Determining the Vapour Pressure of Active Ingredients Used in Crop Protection. Part V: Thermogravimetry Combined with Solid Phase MicroExtraction (SPME); Pesticide Science 53, 300-310.
- 주19) Tesconi, M., Yalkowsky, S.H. (1998), A Novel Thermogravimetric Method for Estimating the Saturated Vapor Pressure of Low-Volatility Compounds; Journal of Pharmaceutical Science 87(12), 1512-20.
- 주20) Lide, D.R. (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st ed.(2000), Vapour Pressure in the Range -25°C to 150°C.
- 주21) Meister, R.T. (ed.) (2002). Farm Chemicals Handbook, Vol. 88.
- 주22) 40 CFR, 796. (1993). pp 148-153, Office of the Federal Register, Washington D.C.
- 주23) Rordorf B.F. (1985). Thermochemica Acta 85, 435.
- 주24) Westcott et al. (1981). Environ. Sci. Technol. 15, 1375.
- 주25) Messer G., Röhl, P., Grosse G., and Jitschin W. (1987). J. Vac. Sci. Technol. (A), 5(4), 2440.
- 주26) Comsa G., Fremerey J.K., and Lindenau, B. (1980). J. Vac. Sci. Technol. 17(2), 642.
- 주27) Fremerey, J.K. (1985). J. Vac. Sci. Technol. (A), 3(3), 1715.

<부록> 증기압 추정 방법

I. 개요

1. 증기압 추정값은 다음과 같은 경우에 사용할 수 있다.

1.1 적절한 실험 방법을 결정하고자 하는 경우

1.2 기술적인 이유로 실험 방법을 사용할 수 없을 때, 추정값 혹은 한계값을 제공하고자 하는 경우

II. 추정 방법

1. 변형된 Watson 상관관계식(a)을 이용하여 고체 및 액체의 증기압을 추정할 수 있다. 이때 필요한 시험값은 표준 끓는점 값이다. 이 방법은 $10^5 \sim 10^{-15}$ 사이의 압력 범위에서 적용할 수 있다.

2. 이 방법에 대한 상세한 설명은 “Handbook of chemical property estimation methods”(b)에서 기술되어 있다. OECD Environmental monograph no. 67(c)도 참조할 수 있다.

III. 계산

1. 증기압은 다음과 같이 계산한다.

$$\ln P_{vp} = \frac{\Delta H_{vb}}{\Delta Z_b R T_b} \left(1 - \frac{\left(3 - 2 \frac{T}{T_b} \right)^m}{\frac{T}{T_b}} - 2m \left(3 - 2 \frac{T}{T_b} \right)^{m-1} \ln \frac{T}{T_b} \right)$$

여기에서, T = 시험 온도

T_b = 표준 끓는점

P_{vp} = 온도 T 에서 증기 압력

ΔH_{vb} = 증발열

ΔZ_b = 압축 인자(추정값 : 0.97)

m = 시험 온도에서 물리적 상태에 따른 실험 인자

위 식은 더 나아가서

$$\frac{\Delta H_{vb}}{T_b} = K_F(8.75 + R \cdot \ln T_b)$$

여기에서, K_F = 물질의 극성을 고려하는 시험 인자

일부 화학물질에 대한 K_F 값은 참고(b)에 수록되어 있다.

2. 감압 하에서 끓는점 측정값이 주어지는 경우 다음과 같은 식으로 증기압을 계산할 수 있다.

$$\ln P_{VP} = \ln P_1 + \frac{\Delta H_{v1}}{\Delta Z_b R T_1} \left(1 - \left(3 - 2 \frac{T}{T_1} \right)^m \frac{T_1}{T} - 2m \left(3 - 2 \frac{T}{T_1} \right)^{m-1} \ln \frac{T}{T_1} \right)$$

여기에서, T_1 = 감소한 압력 P_1 에서 끓는점

IV. 보고서

추정 방법을 사용할 때, 계산에 대한 포괄적인 설명을 보고서에 수록하여야 한다.

- (a) Watson, K.M. (1943). Ind. Eng. Chem, 35, 398.
- (b) Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. (1982). Handbook of Chemical Property Estimation Methods, McGraw-Hill.
- (c) OECD Environmental Monograph No.67 (1993). Application of Structure-Activity Relationships to the Estimation of Properties Important in Exposure Assessment.

제6항 고체 및 액체 밀도시험

I. 개요

1. 목적

본 시험은 다양한 방법을 통해 고체 및 액체 화학물질의 밀도를 측정하는데 목적이 있다.

2. 정의 및 단위

2.1 밀도(ρ) : 물질의 질량과 부피의 비율

2.2 밀도에 대한 SI 단위는 kg/m^3 로 나타낸다.

II. 시험

1. 시험의 준비

1.1 장치 및 기구

시험장치에 대한 자세한 설명은 주 1의 표준목록에 수록되어 있다.

1.2 시험조건

시험은 항온 상태(가급적이면 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$)에서 수행하며 2 회 반복 측정한다.

2. 시험방법

2.1 원리

액체 및 고체의 밀도 측정법은 국제 표준화 대상으로 본 시험법에서는 이러한 표준 시험법들을 개략적으로 기술하고 있으며 자세한 내용은 표준시험법 목록을 참조하도록 한다(주 1). 본 시험법에서는 과학 전문지에서 발췌한 다른 밀도 측정법에 대해서도 간략히 기술하고 있다. 밀도 측정과 관련된 자세한 기본 원리는 주 2를 참조한다.

2.1.1 액체 비중계법(Hydrometer)

액체 비중계는 밀도에 따라 액체 속에 잠기는 정도가 달라지는 유리제 기구이다. 액체의 밀도는 액면에 접하는 관에 새겨진 눈금에서 액체의 위치를 읽어 측정한다. 이때 시험물질의 역학 점도(Dynamic viscosity)는 $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 를 초과해서는 안 된다.

2.1.2 비중 천칭법/액체 및 고체 부력법(Hydrostatic balance/ a buoyancy method for liquids and solids)

(1) 고체 시험물질

밀도를 알고 있는 액체(물 등)에서 고체 시험물질의 무게를 측정하고 공기 중에서 시험물질의 무게를 측정하여 그 차이로부터 시험물질의 밀도를 계산한다. 이러한 방식으로 측정된 밀도는 특정 시료에 대한 대표치이다(벌크 밀도).

(2) 액체 시험물질

부피를 알고 있는 고체를 사용하여 공기 중에서 무게를 측정하고 액체 시험물질에 가라앉혀서 무게를 측정한다. 이때 측정하려는 역학 점도는 $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 를 초과해서는 안 된다.

2.1.3 액체 부력법(Immersed body method, a buoyancy method for liquid)

본 시험방법은 액체 시험물질에 적용할 수 있다. 시험물질이 들어있는 용기를 저울에 올려 무게를 단다. 그 다음, 부피를 알고 있는 물체(일반적으로 금속으로 만든 10 cm^3 의 구)를 저울과 떨어져 있는 스탠드에 고정시키고 액체에 담근다. 액체의 밀도는 부피를 알고 있는 물체를 액체에 담갔을 때 증가하는 무게를 물체의 부피로 나눴으로써 알 수 있다. 물체가 액체에 잠긴 부위와 떠있는 부위가 저울에 미치는 작용은 구별할 수 없다. 물체가 액체에 떠있는 부위와 잠긴 부위의 부피 및 밀도는 동일하다. 이 방법은 역학 점도가 $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이하인 액체에 적용할 수 있다(주 3).

2.1.4 비중계법(Pycnometer)

본 시험방법은 액체 및 고체 시험물질에 적용할 수 있다. 비중계가 가득 찼을 때와 비어 있을 때의 무게 차이와 비중계의 부피로부터 밀도를 구할 수 있다. 이 방법은 역학 점도가 $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이상인 액체 시험물질에는 적용할 수 없다.

2.1.5 공기비교 비중계법(Air comparison pycnometer)

본 시험방법은 고체 시험물질에 적용할 수 있다. 공기 또는 불활성 가스 중에서 눈금 실린더로 시험물질의 부피를 측정한다. 그 다음에 시험물질의 무게를 측정하여 밀도를 구한다.

2.1.6 진동식 밀도계법(Oscillating densitometer)

본 시험방법은 액체 시험물질에 적용할 수 있다. U자관 형태의 기계 진동기는 질량에 따라 각각의 공명 주파수로 진동한다. 시험물질을 주입하면 공명 주파수가 변화한다. 밀도를 알고 있는 두 가지 액체를 사용하여 측정 장치를 보정한다. 이때 보정에 사용하는 액체의 밀도는 시험물질의 밀도를 포함하는 범위의 물질을 선택하는 것이 좋다. 이 방법은 역학 점도가 $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이하인 액체 시험물질에 적용할 수 있다(주 4, 주 5, 주 6).

2.2 시험절차

시험절차에 대한 자세한 설명은 주 6의 표준목록에 수록되어 있다.

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

밀도는 추정 정확도 범위 내에서 최소 2 개 이상 측정값의 평균값으로 기록한다.

2. 시험결과의 보고

결과보고서에는 다음과 같은 사항을 기재한다.

2.1 시험실시기관의 명칭 및 소재지

2.2 시험책임자 및 담당자 성명, 소속

2.3 시험개시일 및 종료일, 시험기간

2.4 시험물질 : (1) 화학물질의 명칭(일반명, 상품명 등 명기)

(2) 입수처, 입수일

(3) 순도 또는 불순물

2.5 시험결과 : (1) 측정에 사용된 방법

(2) 시험물질의 특성 및 불순물

(3) 추정 정확도

(4) 밀도

(5) 결과 해석과 관련된 정보(불순물 및 물리적 상태 등)

주1) 표준시험법 목록

1. 액체 비중계법(Hydrometer)

- (1) ASTM D 1298 : 액체 비중계를 이용한 원유 및 액체 석유 제품의 밀도, 비중 혹은 API 비중 측정법
- (2) BS 4714 : 액체 비중계를 이용한 원유 및 액체 석유 제품의 밀도, 비중 혹은 API 비중 측정법
- (3) DIN 12790 : Laborgeräte aus Glas; Aräometer. Grundlagen für Bau und Justierung
- (4) DIN 12791 : Laborgeräte aus Glas; Dichte-Aräometer. Allgemeine Anforderungen
- (5) DIN 12793 : Laborgeräte aus Glas. Sucharäometer für Vormessung und rohe Betriebs-messung
- (6) ISO 387 : 액체 비중계 - 구조 및 조절 원리
- (7) ISO 649-1 : 일반적 목적을 위한 밀도 비중계 - 사양
- (8) ISO 649-2 : 일반적 목적을 위한 밀도 비중계 - 시험 방법 및 사용법

2. 비중 천칭법(Hydrostatic balance)

2.1 고체물질

- (1) NF T 20-049 : 산업용 화학제품 - 가루 및 셀룰러(cellular) 제품 외 고체의 밀도 측정

2.2 액체물질

- (1) ASTM D 941-55
- (2) ASTM D 1296-67
- (3) ASTM D 1481-62
- (4) DIN 51757 : Prüfung von Mineralölen und verwandten Stoffen. Bestimmung der Dichte
- (5) ISO 758 : 액체 화학제품, 20 °C에서 밀도 측정법

3. 액체 부력법(Immersed body method)

- (1) DIN 53217 : Teil 3: Lacke, Austrichstoffe und ähnliche Beschichtungsstoffe, Bestimmung der Dichte. Tauchkörper-Verfahren

4. 비중계법(Pycnometer)

- (1) ISO 3507 : 비중계 측정법
- (2) NF T 20-053 : 산업용 화학제품(가루 상태의 고체 및 액체의 밀도 측정법)

4.1 액체물질

- (1) BS 4699 : 석유제품의 비중 및 밀도 결정법(눈금 이중모세관 비중계법)
- (2) BS 5903 : 모세관 마개 비중계법을 이용한 석유제품의 상대 밀도 및 밀도 측정법
- (3) DIN 12797 : Laborgeräte aus Glas. Pyknometer nach Gay-Lussac(점성이 크지 않는 비휘발성 액체)
- (4) DIN 12798 : Laborgeräte aus Glas. Pyknometer nach Lipkin (15 °C에서, 역학 점도가 $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 이하인 액체)
- (5) DIN 12806 : Laborgeräte aus Glas. Pyknometer nach Hubbard(증기압력이 크지 않은 모든 형태의 점성액: 특히 도료, 니스, 역청)
- (6) DIN 12809 : Laborgeräte aus Glas. Pyknometer mit eingeschliffenem thermometer und Seiten Kapillare(점성이 크지 않은 액체)
- (7) DIN 53217 : Teil 2: Lacke, Austrichstoffe und ähnliche Beschichtungsstoffe Bestimmung der Dichte. Pyknometer-Verfahren
- (8) ISO 758 : 산업용 액체 화학제품 - 20 °C에서 밀도 결정

4.2 고체물질

- (1) ISO 901 : 알루미늄 생산에 사용되는 산화알루미늄 - 절대 밀도 측정법

- 주2) Weissberger, R., ed. (1959). Technique of Organic Chemistry, Vol. I, Part 1, Chapter IV, Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed., Interscience Publ., New York
- 주3) Wagenbreth, H. (1979). Die Tauchkugel zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten, Technisches Messen, 11, 427-430.
- 주4) Leopold, H. (1970). Die digitale Messung von Flüssigkeiten, Elektronik, 19, 297-302.
- 주5) Baumgarten, D. (1975). Die Pharmazeutische Industrie, 37, 717-726.
- 주6) Riemann, J. (1976). Brauwirtschaft, 9, 253-255.

제7항 입자 크기 분포/섬유길이 및 직경 분포시험

I. 개요

1. 목적

본 시험은 액상과 공기 중에서 분산된 분말이나 나노미터크기의 물질을 포함하여 화학물질의 입자 크기 분포 또는 섬유 형태의 화학물질의 길이 및 직경 분포를 측정하는데 목적이 있다.

2. 정의 및 단위

2.1 입자 크기 분포시험에서 주요 파라미터는 유효 유체역학 반경(Effective hydrodynamic diameter) 혹은 Stoke 유효 반경인 R_s 다. 점성을 지닌 유체에서 중력의 영향으로 낙하하는 작은 구의 최종 속도는 다음과 같다.

$$v = 2gR_s^2 \frac{(d_1 - d_2)}{9\eta}$$

여기에서, v = 속도(m/sec)

g = 중력 상수(m/sec²)

R_s = Stoke 반경(m)

d_1 = 구 밀도(kg/m³)

d_2 = 유체 밀도(kg/m³)

η = 유체의 역학 점도(Nsec/m² = Pa · s)

다른 상황에서 유사한 관계가 적용되기도 하며 입자 크기는 보통 μm 로 측정된다. 전자현미경 등을 이용한 나노물질 분석시에는 Stoke 식과 무관하게 측정이 가능하다.

2.2 섬유 길이 및 직경 분포시험에서 섬유의 길이(l) 및 직경(d)의 분포를 히스토그램으로 나타낸다. 세로좌표는 l 또는 d 간격마다 나타나는 입자의 절대치를 의미한다.

다. 대표적인 그래프의 예는 그림 1, 2와 같다.

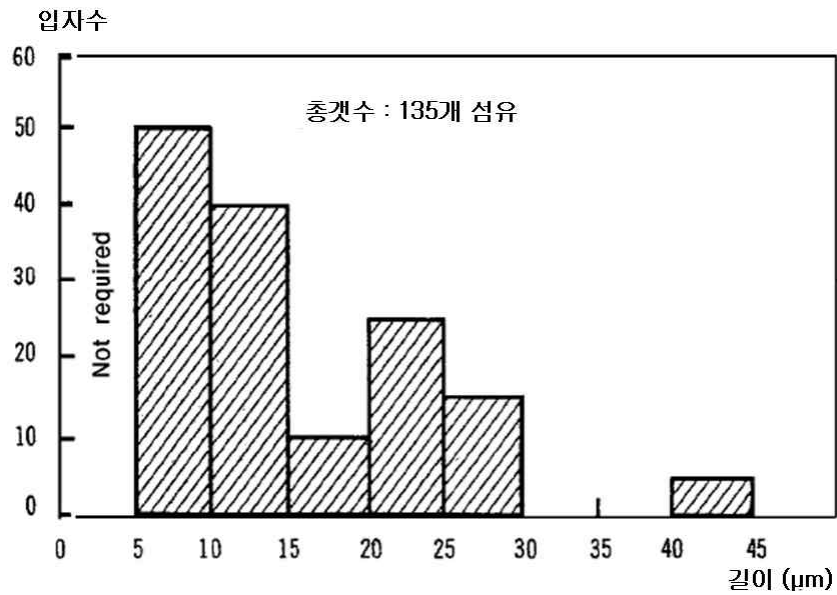


그림 1. 섬유 길이 분포예시

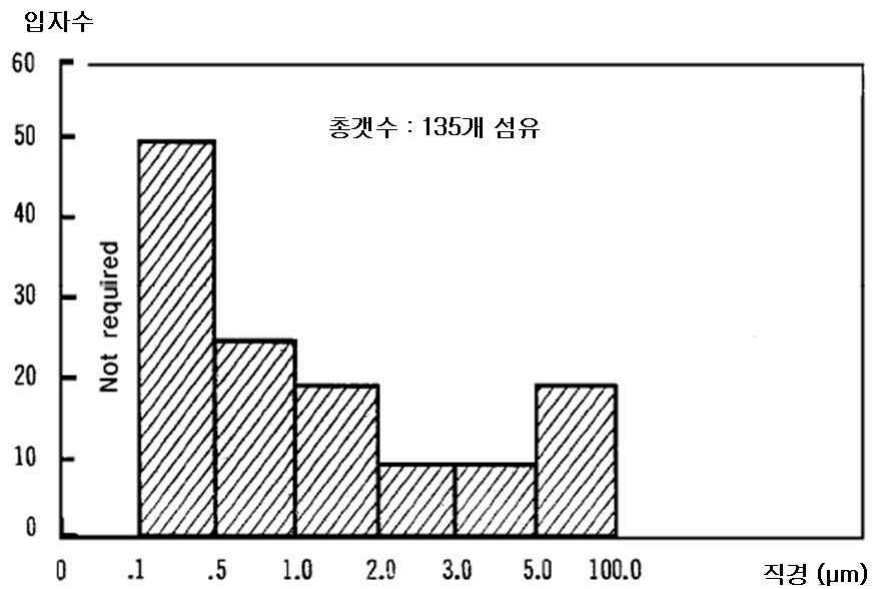


그림 2. 섬유 직경 분포 예시

2.3 표준물질

0.35 μm ~ 650 μm (50 μm ~ 200 μm 범위 제외) 범위의 입자 크기를 갖는 5

종류 표준물질에 대해서 입자의 누적 질량 분포(Cumulative mass distribution) vs 등가 침강 속도 직경(Equivalent settling rate diameter) 또는 입자의 누적 질량 분포 vs 등가 부피 직경(Equivalent volume diameter)가 입증되어 있다. 이들 표준물질의 종류 및 인증 보고서는 유럽 경제 공동체의 'Community bureau of reference'에서 찾아볼 수 있다(주 1).

2.3.1 보정 물질

2.3.1.1 입자 크기 분포시험

직경 1 nm ~ 100 μ m 범위의 라텍스 구 2 종 혹은 3 종 혼합물

2.3.1.2 섬유 길이 및 직경 분포시험

사용 가능한 표준물질 없음

2.3.2 평가 물질

2.3.2.1 입자 크기 분포시험

직경 2 μ m, 50 μ m, 100 μ m 범위의 라텍스 구 혼합물(불연속 분포)에 분쇄된 석영 시료(연속 분포)를 더하여 평가물질로 사용한다.

2.3.2.2 섬유 길이 및 직경 분포시험

섬유 모양의 온석면이 권장된다(링 테스트 결과 이상분포를 나타낼 정도로 충분히 혼합된 시료인 경우 특별한 사양은 없음).

2.3.2.3 나노 수준의 입자 크기 분포시험

구형 나노입자(예. NIST에서 제공하는 금나노입자)를 사용할 수 있다.

2.4 정도보증 및 정도관리

2.4.1 재현성

2.4.1.1 입자 크기 분포시험

유효 유체역학 반경 분포를 3 회 측정하였을 때 두 값의 차이가 20 % 이내이어야 한다.

2.4.1.2 섬유 길이 및 직경 분포시험

섬유의 길이 및 직경 분포는 독립적인 시료 채취 및 제조 과정을 거쳐 최소 2회 측정하여야 한다. 이때 그래프 당 최소 70 개의 섬유를 사용하여 시험한다. 히스토그램 간격 내에서 두 값이 50 % 이상 차이가 나거나 섬유 개수 차이가 3 개 이상 차이가 나서는 안 된다. 가늘고 긴 섬유는 잠재적 건강 위해 물질이므로 이들에 대해서는 보다 정밀한 측정이 수행되어야 한다.

2.4.1.3 나노 수준의 입자 크기 분포시험

나노 수준의 입자 크기분포는 독립적인 시료 채취 및 제조 과정을 거쳐 최소 2회 측정하여야 한다. 이때 그래프 당 최소 100 개의 입자를 사용하여 시험한다. 히스토그램 간격 내에서 두 값이 20 % 이상 차이가 나서는 안 된다. 전체 입자를 대표할 수 있는 만큼 가능하면 많은 수의 이미지를 확보하여 분석이 이루어져야 한다. 입자는 적층되지 않도록 분산되어야 한다. 입자가 뭉쳐있는 상태라면 가장 작은 크기의 입자를 1 차 입자크기(Primary particle size)로 보며, 뭉쳐서 생긴 크기는 2 차 입자크기(Secondary particle size)로 해석한다.

2.4.2 민감도

2.4.2.1 입자 크기 분포시험

2 μm 보다 작은 입자와 200 μm 보다 큰 입자를 측정할 수 있어야 한다. 또한 반경 분포 곡선을 분석하기 위해서 충분한 수의 반경 간격을 사용하여야 한다.

2.4.2.2 섬유 길이 및 직경 분포시험

직경이 0.2 μm 보다 작은 입자와 100 μm 보다 큰 입자를 측정할 수 있고 길이가 5 μm 이하인 섬유와 300 μm 이상인 섬유를 측정할 수 있어야 한다.

2.4.2.3 나노 수준의 입자 크기 분포시험

최소 한면의 길이가 100 nm보다 작은 입자를 측정할 수 있어야 한다.

2.4.3 표준화 가능성

본 시험법의 시험 절차의 표준화는 용이하지만 시료의 채취, 조제 및 전처리 과정이 균일하지 않으면 섬유 길이 및 직경 분포시험의 결과에 상당한 편차가 발생

할 수 있다.

2.4.4 자동화 가능성

본 시험법은 자동화 및 반자동화가 가능하다. 섬유 길이와 직경 측정 및 분석 과정도 자동화할 수 있다.

II. 시험

입자 크기를 측정하는 시험방법은 많지만 전체 크기 범위에 적용할 수 있는 시험법은 없다. 가장 흔히 사용되는 시험방법으로는 체 사용법(Sieving), 미세 침강법(Microscopic sedimentation), 세광법(Elutriation technique), 광산란법(Light scattering method) 등이 있다.

본 시험법에 수록된 두 가지 시험방법은 물에 대한 용해도가 10^6 g/L 미만인 시험물질에 대해서만 적용 가능하다. 입자 크기 분포시험은 유효 유체역학 반경 R_s 를 측정하는 방법으로 R_s 가 $2\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 범위인 섬유 및 비섬유 입자에 적용할 수 있다. 섬유 길이 및 직경 분포시험은 자주 사용되는 방법은 아니나 비교적 전문적인 시험방법으로 현미경 검사가 포함되어 있다. 이 방법은 섬유를 형성하는 물질인 경우에 적용하는데 이때 섬유란 길이와 직경의 비가 3 이상이고 직경이 $100\ \mu\text{m}$ 이하인 불용성 미립자를 의미한다. 나노 수준의 입자크기 분포시험은 한 면의 길이가 $100\ \text{nm}$ 이하인 입자를 대상으로 전자현미경을 사용하여 수행한다.

1. 시험방법

1.1 입자 크기 분포시험

1.1.1 원리

입자 크기 분포 측정 시 민감도 기준을 만족시키는 몇 가지 표준 시험법 목록이 표 1에 수록되어 있다. 시험물질의 대략적인 성질(예 : 판상, 침상 등)을 알아보기 위해서 간단한 현미경 검사를 수행한다.

1.1.2 장치 및 기구

시험은 일반적인 환경에서 수행하며 모든 시험방법들에 사용되는 측정 기구들은 사용이 용이하다. 침강법의 경우 피펫과 침강저울을 사용한다.

표 1. 입자 크기 분포 측정 시험법

측정 원리	시험법
침강법	ASTM-D 3360, D 422
	NF-T 30044
	DIN - 66-115
원심분리법	ASTM - C 678
	Chem. Ing. Tech. 46, 729 (1974)
코울터 카운터법	ANSI-C 690-75

1.1.3 시험물질의 조제

시험에 사용되는 소량의 시료로 킬로그램 단위의 제품군을 대표할 수 있어야 하므로 시료 채취 및 제조 과정에 주의를 기울여야 한다. 예를 들어, 시험물질이 작은 입자인 경우 응집되기 쉬우므로 입자 크기를 측정하기 전에 분산제 첨가, 교반, 초음파 처리 등과 같은 전처리 과정을 거쳐야 한다. 이 과정에서 입자 크기 분포가 변화하지 않도록 주의한다. 매우 안정된 응집제의 경우 본래의 입자와 응집된 입자 사이에 엄격한 구분이 필요치는 않다. 대표적인 시료 전처리 방법은 표 1에 수록된 표준 시험법을 참조한다.

1.1.4 시험절차

표 1에 제시한 표준 시험법의 시험절차에 따라 시험을 수행한다.

1.2 섬유 길이 및 직경 분포시험

1.2.1 원리

직경이 작은 섬유(0.1 μm 이상)를 대상으로 하므로 주사형 전자현미경(SEM : Scanning electron microscopy) 또는 투과형 전자현미경(TEM : Transmission electron microscopy)이 필요하다. 아직까지 표준화된 시험법은 확립되지 않았으며 현재 석면(섬유성 물질임이 확인되었으며 고농도로 존재함) 오염을 측정하는 목적으로 개발 중인 시험방법은 필요 이상으로 복잡하며 비용이 많이 소요된다.

시험물질을 조제하는 동안 섬유가 파괴되거나 덩어리지거나 오염되지 않도록 주의해야 한다. 섬유의 길이와 직경은 수동, 반자동 및 자동으로 측정할 수 있고 시험결과는 히스토그램으로 나타낸다(그림 1, 그림 2 참조).

1.2.2 장치 및 기구

공기 중에 존재하는 섬유로 인한 오염이 발생하지 않도록 주의한다. 가능하면 후드나 무균실에서 시험을 수행한다. 소형 전자현미경 및 부대장비들이 필요하다.

1.2.3 시험물질의 조제

본 시험법에서는 주사형 전자현미경을 사용하여 측정할 때 이용되는 간단한 시험물질 조제 방법을 수록하고 있다.

(1) 방법 1

여과한 증류수나 탈이온수(10 mL ~ 100 mL)에 일정량의 시험물질을 넣고 현탁시킨다. 무수 에탄올이나 비이온성 세제와 같은 계면활성제를 소량(0.01 %) 첨가하면 현탁액 내의 입자를 고르게 분포시킬 수 있다. 손으로 부드럽게 휘저어주거나 Vortex 또는 자석 교반기로 교반하면 가루 현탁액을 만들 수 있다. 직경 47 mm의 Millipore 필터 홀더(히드로줄, 스테인레스)에 직경 47 mm Millipore 멤브레인 필터를 장착하고 약한 진공을 걸어 현탁액을 여과한다. 이 때, 가루가 현탁액으로부터 침전되지 않는지 확인한다. 측정하고자 하는 입자의 크기에 따라 적절한 직경의 필터를 선택한다. 부유 입자 농도에 따라 여과량이 결정된다. 현탁액의 농도가 낮을수록 필터 표면에 입자가 고르게 분포한다(주 2). 필터 홀더에서 필터를 제거할 때 필터 표면의 입자가 흐트러지지 않도록 조심해야 한다. 제거한 필터를 Whatmann No. 1 필터종이를 얹은 페트리접시(유리 혹은 플라스틱 재질)에 위에 놓고 페트리 접시 뚜껑을 덮어 건조 상자나 진공 상태에 둔다. 완전히 건조되면 필터를 적당한 크기로 자른 후 필터 면이 위로 향하게 하여 현미경 표본 홀더의 구리 테이프(양면테이프 사용) 위에 놓는다. 테이프의 점성을 유지하기 위해 적외선 또는 유사한 열원으로 5 분 ~ 15 분 동안 예열한다. 현미경 표본 홀더에 맞도록 모서리를 다듬는다.

(2) 방법 2

현미경 표본 홀더에 표본 홀더에 장착해 놓은 구리 테이프(접착용 전기테이프) 위에 건조된 가루를 직접 옮기거나 큰 고무벨브가 장착된 분무기 또는 피펫을 사용하여 구리 테이프 표면에 가루를 뿌린다.

1.2.4 시험절차

1.2.3에서 언급한 방식으로 조제한 시료를 주사형 전자현미경 표본 홀더 위에 놓고 현미경으로 측정한다. 또는 스퍼터 장치(Sputtering device)나 진공 증발기를 이용하여 금속 필름으로 코팅한 후 측정한다. 시험물질을 대표할 수 있는 시료를 얻기 위해서 시료 표면 중 대표 영역을 다양한 배율로 확대하여 촬영한다. 필요한 경우, 시료의 오염여부를 확인하기 위해 에너지 분산 엑스레이 분석(EDXA, Energy dispersive x-ray analysis)을 실시할 수도 있다.

입자 크기 분포는 현미경 화면상에서 직접 측정하거나 사진을 찍어서 측정할 수 있다. 현미경에 영상 분석 장치가 장착되어 있다면 직접 개체 통계를 낼 수도 있다. 이러한 측정 절차는 자동화 또는 반자동화할 수 있다(주 3). 영상에 시료의 농도가 너무 높게 나타나면 희석한 용액으로 반복 실험을 수행한다.

1.3 나노 수준의 입자 크기 분포시험

1.3.1 원리

현재까지 명확한 표준 시험법은 없으나, 나노 입자의 크기 분포 측정 시 민감도 기준을 만족시키는 몇 가지 권장 시험법이 표 2에 수록되어 있다. 시험물질의 수동력학적 크기(HDD : Hydrodynamic diameter,)를 분광학적 방법으로 수행하고, 정확한 입도분포를 확인하기 위해 현미경 검사를 수행한다.

표 2. 나노입자 크기 분포 측정 시험법

측정 원리	시험법
현미경학	ISO 16700:2004
	ISO/AWI TS 10929
	ASTM D6840-05, D6281-06, D5755-03
	OECD TG110
	NIST - NCL JAP, PCC-7

1.3.2 장치 및 기구

전자현미경을 이용한 분석시에는 진공조건에서 수행하며 해당 현미경에 사용 가능한 측정 기구들을 사용한다. 투과형 전자현미경 분석시에는 코팅 그리드를 사용하며, 주사형 전자현미경 분석시에는 금 또는 백금으로 표면 코팅을 실시할 수 있는 장치를 사용한다. 주사형 전자현미경 분석시 평가물질을 이용하여 코팅으로 인한 크기변이를 미리 시험하여 보정값을 제시하여야 한다.

1.3.2 시험물질의 조제

본 시험법에서는 주사형 전자현미경과 투과형 전자현미경을 사용하여 측정할 때 이용되는 간단한 시험물질 조제 방법을 수록하고 있다. 액체상에 분산시키는 과정에서 나노입자의 용해가 발생하지 않아야 한다. 금속나노입자의 경우에는 특정한 화학조건에서 용해가 발생할 수 있으므로, pH 조절 등을 통해서 입자의 용해가 발생하지 않도록 하여야 한다. 분산과정에서 입자의 응집이나 용해가 발생하는지의 여부는 예비실험을 통해서 반드시 확인한 후 분산 용액 및 분산조건을 결정한다.

(1) 고상 시료준비

주사형 전자현미경 분석 시에는 분말상을 그대로 분석 실시한다. 투과형 전자현미경 분석은 액상에 분산시켜 응집 및 침전이 발생되지 않는 조건으로 분산시켜 시료를 준비하는 것이 중요하다.

(2) 액상 시료준비

분석하고자 하는 나노입자를 각각의 용액 조건을 맞추어 나노입자 용액을 준비

한다. pH 조절에 따른 입자의 응집이 유발되는지를 지속적으로 관찰해야 한다. 또한 나노입자의 표면전하 및 표면특성을 고려하여 입자의 분산 안정성이 높은 용매를 선정하는 것이 적합하다. 입자가 응집될 경우, 초음파분쇄기(Ultra-sonifier)를 이용하여 가능한 입자의 침전이 발생되지 않도록 해야 한다.

1.3.4 시험절차

1.2.4에 제시한 섬유 길이 및 직경 분포시험의 시험절차를 준용하여 시험을 수행한다.

1.4 분석

대표적인 분석 방법은 주 1 ~ 주 8을 참조한다. 측정 방법에 따라 입자 크기 분포가 달라질 수 있으므로 측정 방법을 반드시 기록하여야 한다.

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

1.1 입자 크기 분포시험

시험 결과는 세 가지 입자 크기 범위(200 μm 초과, 2 μm ~ 200 μm , 2 μm 미만)에서 얻어야 하며 2 μm ~ 200 μm 범위에서 얻어진 결과값은 분포 곡선이 나타나야 한다. 부분 모집단 분석을 수행하기 위해 충분한 범위에서 입자 크기를 측정하여야 한다. 히스토그램을 설명할 때 200 μm 이상인 물질 및 2 μm 이하인 물질의 중량 백분율을 언급하여야 한다.

1.2 섬유 길이 및 직경 분포시험

직경이 0.1 μm 이상이고 길이가 5 μm 이상인 섬유의 경우 길이(l)와 직경(d)을 측정한다. 최소 50 개의 섬유를 대상으로 각각 시험을 수행하여 2 개의 히스토그램 분포도를 만든다. 직경의 범위는 0.1 μm ~ 0.5 μm , 0.5 μm ~ 1.0 μm , 1 μm ~ 2 μm , 2 μm ~ 3 μm , 3 μm ~ 5 μm 및 5 μm 이상, 길이의 범위는 0 μm ~ 5 μm , 5 μm ~ 10 μm , 10 μm ~ 15 μm , 15 μm ~ 20 μm (등)이어야 한다.

1.3 나노 수준의 입자 크기 분포시험

입자 크기를 분석하는데 3 회 1 세트로 3 세트의 측정을 통해 결과의 신뢰도를 높인다. 전자현미경 분석의 경우, 다양한 지점을 반복 촬영하여 측정된 입자분포가 정규분포를 이루도록 하여 결과의 대표성을 높이는 것이 중요하다. 전자현미경 결과를 이용한 입자 크기분포도 해석 시에는 이미지처리 및 분석 소프트웨어 프로그램(예. ImageJ™)을 활용할 수 있다. 화상분석을 사용한 경우 프로그램명, 사용된 분석법(알고리즘), 분석법에 사용된 인자값, 정밀도, 분석에 사용된 실제 이미지 등을 제공하여야 한다.

2. 시험결과의 보고

결과보고서에는 다음과 같은 사항을 기재한다.

2.1 시험실시기관의 명칭 및 소재지

2.2 시험책임자 및 담당자 성명, 소속

2.3 시험개시일 및 종료일, 시험기간

2.4 시험물질 : (1) 화학물질의 명칭(일반명, 상품명 등 명기)

(2) 입수처, 입수일

(3) 순도 또는 불순물

2.5 시험결과 :

2.5.1 입자 크기 분포시험

(1) 보고된 수치의 예상 백분율 변화값(예 : 제품군간 편차)

(2) 시료 제조방법

(3) 분석방법

(4) 입자형태에 대한 대략적 정보(예 : 구형, 판형, 침상형 등)

(5) 제품 번호, 시료 번호

(6) 현탁 매질, 온도, pH

(7) 농도

(8) $2\ \mu\text{m} \leq R_s \leq 200\ \mu\text{m}$ 범위에서 Stoke's 반경 R_s 분포

(9) R_s 분포에서 분석 가능한 모든 피크의 평균값 및 대략적인 면적

(10) $R_s \leq 2 \mu\text{m}$ 입자 %

(11) $R_s \leq 200 \mu\text{m}$ 입자 %

2.5.2 섬유 길이 및 직경 분포시험

(1) 시료 및 시험방법에 대한 설명

(2) 범위(Field) 당 입자 수

(3) 측정된 섬유의 총 수

(4) 길이(l)와 직경(d) 분포(히스토그램)

(5) R_s 분포에서 분석 가능한 모든 피크의 평균값 및 대략적인 면적

2.5.3 나노입자 크기 분포시험

(1) 보고된 수치의 예상 백분율 변화값(예 : 제품군간 편차)

(2) 시료 제조방법

(3) 분석방법

(4) 입자형태에 대한 대략적 정보(예 : 구형, 판형, 침상형 등)

(5) 제품 번호, 시료 번호

(6) 현탁 매질, 온도, pH

(7) 농도

(8) 전자현미경의 경우 반복하여 측정한 이미지 수

(9) 이미지분석 프로그램으로 해석하여 입자 크기분포 표기

- 주1) Certification Report on Particles of Defined Particle Size, Community Bureau of Reference, Brussels (1979).
- 주2) R.R. Irani and C.F. Callis, *Particle Size Measurement*, Interpretation and Application.
- 주3) S. Orr and J.M. Dallavalle, Fine Particle Measurement.
- 주4) T. Allen, *Particle Size Measurement*, Chapman and Hall, London (1975).
- 주5) P.P. McGrath and J. B. Ewell, Application of Electron Microscopy to Problem of Particulate Contaminants in Food, Drugs and Biologicals, *Scanning Electron Microscopy*, Part III, 1976.
- 주6) *Symposium on Electron Microscopy of Microfibers*, edited by I.M. Asher and P.P. McGrath, Proceedings of the First FDA Office of Science Summer Symposium, (August 23-25, 1976).
- 주7) OECD, 2009. Preliminary Review of OECD Test Guidelines for their Applicability to Manufactured Nanomaterials, ENV/JM/MONO(2009)21.
- 주8) OECD, 2012. Guidance on Sample Preparation and Dosimetry for the Safety Testing of Manufactured Nanomaterials, ENV/JM/MONO(2012)40.

제8항 pH에 따른 가수분해시험

I. 개요

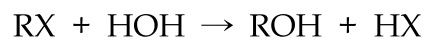
1. 목적

본 시험법은 일반적 환경의 pH 범위(pH 4 ~ pH 9)에서 수중에 존재하는 화학물질의 비생물적 가수분해 속도 및 가수분해 산물의 종류, 특성, 생성 속도 및 감소 속도를 측정하는데 목적이 있다.

2. 정의 및 단위

2.1 가수분해

시험물질(RX)이 물과 반응하여 OH기와 X기가 서로 치환되는 반응



위 식에서 시험물질의 농도가 감소하는 속도는 속도결정 단계에 따라 달라진다.

$$\text{rate} = k[H_2O][RX] \quad 2 \text{ 차 반응식}$$

혹은

$$\text{rate} = k[RX] \quad 1 \text{ 차 반응식}$$

가수분해의 경우 시험물질의 양에 비해 물이 과량으로 존재하기 때문에 다음과 같은 유사 1차 반응식을 따르게 된다.

$$k_{obs} = k[H_2O]$$

다음 식으로 결정할 수 있다.

$$k_{obs} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}$$

여기에서, t = 시간,

C_0 = 시간 0에서 RX의 농도

C_t = 시간 t 에서 RX의 농도

단, \log 변형값 vs 시간 그래프가 1 차 함수가 아닌 경우에는 적합하지 않다. 이 상수의 단위는 t^{-1} 이고, 반감기(RX의 50 %가 반응)는 다음과 같다.

$$t_{0.5} = \frac{\ln 2}{k_{obs}}$$

2.2 반감기($t_{0.5}$)란 반응식이 1 차 반응 속도식을 따를 경우 시험물질의 50 %가 가수분해 되는데 소요되는 시간을 의미한다. 반감기는 농도와 무관하다.

2.3 50 % 소멸시간(DT_{50} : Disappearance time 50)은 시험물질의 50 %가 감소하는데 걸리는 시간을 의미한다. 반응식이 1 차 반응 속도식을 따르지 않을 경우 $t_{0.5}$ 와 DT_{50} 은 다르다.

2.4 두 온도에서의 속도 상수를 알고 있을 경우 Arrhenius 방정식을 사용하여 다른 온도에서의 속도 상수를 구할 수 있다.

$$k = A \times e^{-\frac{E}{R \times T}} \quad \text{또는} \quad \ln k = \frac{-E}{R \times T} + \ln A$$

여기에서, k = 다른 온도에서 측정된 속도 상수

E = 활성화 에너지(kJ/mol)

T = 절대온도(K)

R = 기체상수(8.314 J/mol · K)

활성화 에너지는 회귀분석 또는 다음의 식으로부터 구한다.

$$E = R \times \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

여기에서, $T_2 > T_1$

2.5 정도보증 및 정도관리

2.5.1 회수율

완충용액 또는 시험물질을 첨가한 직후 생성되는 추출물을 최소 2 회 반복 분석하여 분석방법의 재현성 및 시험절차의 일관성을 확인한다. 표지 물질을 사용할 경우 시험 후반부의 회수율은 각각의 질량 균형 값으로 나타낸다. 표지 및 비표지 물질에 대한 회수율은 90 % ~ 110 % 범위이어야 한다(주 1). 기술적인 문제로 이 범위에 도달하기 어려운 경우, 타당한 근거를 제시하면 비표지 물질에 대한 회수율이 70 %인 것까지는 수용 가능하다.

2.5.2 재현성 및 민감도

정량분석을 수행하기에 충분한 정도로 가수분해 산물이 생성되면 완충용액 또는 그 추출물에 대해 2 회 반복 분석을 수행하여 시험물질 및 그 가수분해 산물의 분석에 사용되는 분석법의 재현성을 확인한다.

분석방법은 초기 농도의 10 % 이하 농도까지 시험물질을 정량할 수 있어야 한다. 각 가수분해산물은 검출농도의 10 % ~ 25 % 농도까지 정량할 수 있어야 한다.

II. 시험

1. 시험의 준비

1.1 장비 및 장치

1.1.1 시험 용기 : 유리에 흡착되지 않는 시험물질의 경우 멸균한 유리용기(시험관, 작은 플라스크 등)를 사용하여 암조건에서 시험을 수행한다. 유리에 흡착되는 시

시험물질의 경우 테플론과 같은 재질의 용기를 사용할 수 있으며 다음의 방법들을 통하여 문제를 해결할 수도 있다.

- (1) 시험 용기에 흡착되는 시험물질 및 가수분해 산물의 양을 측정
- (2) 초음파 중탕기 사용
- (3) 시료 채취 동안 모든 유리 제품을 용매로 세척
- (4) 제품(Formulated products)을 사용
- (5) 시험물질 첨가를 위해 보조 용제(Co-solvent) 사용(단, 보조 용제로 인해 시험 물질이 가수분해되지 않아야 함)

1.1.2 온도 조절이 가능한 항온 진탕기(Water bath shaker) 또는 자동 온도 조절이 가능한 배양기

1.1.3 pH 측정기

1.1.4 역 동위원소 희석법(Inverse isotopes dilution method) 또는 방사성 동위 원소 표지/비표지 물질 분석이 가능한 분석 장치(GC, HPLC, TLC 등)

1.1.5 분석물질 확인을 위한 장치(MS, GC-MS, HPLC-MS, NMR 등)

1.1.6 액체섬광 계수기(Liquid scintillation counter)

1.1.7 액-액 추출용 분액깔때기

1.1.8 용액 및 추출물 농축용 장치(회전 증발기)

1.1.9 온도 조절 장치(물중탕 장치)

1.1.10 다음과 같은 화학시약

- (1) 핵산, 디클로로메탄 등과 같은 분석용 등급의 유기 용매
- (2) 액체 섬광제
- (3) 완충용액

1.1.11 가수분해 시험에 사용되는 모든 유리 기구, 시약용 물, 완충용액은 멸균 처리를 해야 한다.

1.2. 시험물질

시험물질은 완충용액에 녹여 수용액으로 제조한다(부록 1). 필요한 경우 시험물

질을 용해시키기 위해 물과 섞이는 소량의 용매(아세토니트릴, 아세톤, 에탄올 등)를 사용할 수 있으나 일반적으로 그 양은 1 % (v/v)를 넘지 않아야 한다. 시험물질의 물용해도가 매우 낮아서 고농도의 용매를 사용하여야 하는 경우 용매가 시험물질의 가수분해에 영향을 주지 않는다는 것을 입증하여야 한다.

제형 성분(Formulation ingredients)이 가수분해에 영향을 줄 가능성이 있으므로 제품의 사용은 권장되지 않는다. 그러나 시험물질이 물에 난용성이거나 유리용기에 흡착되는 경우 제조 물질(Formulated material)을 사용할 수 있다.

단일 농도에서 시험을 수행하며 그 농도는 0.01 M 또는 포화 농도의 50 %를 초과해서는 안 된다.

1.3. 완충용액

pH 4, pH 7, pH 9에서 가수분해 시험을 수행한다. 가수분해 시험을 위한 완충용액을 준비한다. 주로 사용되는 완충용액의 예가 부록 1에 제시되어 있다. 완충용액이 시험물질의 가수분해 속도에 영향을 미칠 경우 대체 완충용액을 사용할 수 있다(주 2).

해당 온도에서 최소 0.1의 정밀도를 가진 pH 측정기로 완충용액의 pH를 측정하여야 하며 측정 전에 보정을 한다.

1.4 시험조건

1.4.1 시험온도

가수분해 시험은 일정한 온도에서 수행되어야 한다. 외삽법으로 추정하기 위해서는 온도 편차를 ± 0.5 °C로 유지해야 한다.

시험물질의 가수분해 성질에 대한 정보가 없을 경우 50 °C에서 예비 시험을 수행한다. 예비시험 결과 시험물질이 안정적으로 가수분해하지 않는 경우 50 °C를 포함하여 최소한 3 개의 온도에서 시험을 수행한다. 권장되는 온도 범위는 10 °C ~ 70 °C이며 25 °C 이하 온도가 최소한 한 개 포함되도록 한다.

1.4.2 빛과 산소

광분해 효과를 차단할 수 있는 적당한 방법을 사용하여 가수분해 시험을 수행하여야 한다. 시험용액을 준비하기 전 5 분 동안 헬륨, 질소, 아르곤 등 가스를 불어넣어주는 방법으로 산소 발생을 억제 시킨다.

1.4.3 시험기간

예비시험은 5 일간 수행하며 더 높은 단계의 시험은 시험물질의 90 %가 가수분해 될 때까지 또는 30 일간(양자 중 더 짧은 시간 선택) 시험을 수행한다.

2. 시험방법

2.1 원리

각기 다른 종류의 pH값을 갖는 멸균 완충용액(pH 4, pH 7, pH 9)에 시험물질을 가하고 암조건에서 적당한 시간 간격을 두고 완충용액 중 시험물질 및 그 가수분해 산물을 분석한다. 시험물질을 ^{14}C 과 같은 동위원소로 표지한 경우 질량 분석법으로 분석할 수 있다. 본 시험법의 개략적인 시험절차 흐름도는 부록 2에 수록되어 있다.

2.2 시험절차

2.2.1 예비시험(Tier I)

예비시험은 $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 4, pH 7, pH 9에서 수행한다. 5 일 후 관찰하였을 때 시험물질의 10 % 미만이 가수분해 된 경우($t_{0.5(25^{\circ}\text{C})} > 1\text{ 년}$) 시험물질은 가수분해를 받지 않는 안정한 물질로 간주하며 더 이상의 시험을 진행하지 않아도 된다. 시험물질이 환경 중 온도에서 불안정한 것으로 알려져 있는 경우 예비시험을 수행할 필요가 없다(주 3).

2.2.3 불안정한 물질의 가수분해(Tier II)

예비시험 결과 시험물질이 불안정하다고 판단될 경우 다음 단계의 시험을 수행하여야 한다. 시험물질의 완충용액은 시험 온도로 항온이 유지되어야 한다. 시험물질의 10 % ~ 90 %가 가수분해 되는 구간에서 적어도 6 개 지점을 선택하여 시간 간격을 두고 분석한다. 각각 2 개의 독립된 시험용기에서 가수분해

시험을 수행한다. 한 용기 당 최소 2 개의 시료를 채취하여 분석한다. 자료의 변화에 대한 분석이 불가능하며 오염의 위험이 있으므로 단일 시험용기에서 시료를 채취하는 것은 적절치 않다. 최종 단계에서 무균 상태임을 확인하는 시험을 수행하여야 한다. 단, 시험물질이 변형되지 않으면 무균 확인 시험을 수행하지 않아도 된다.

2.2.4 가수분해 생성물의 확인(Tier III)

적당한 분석 방법을 이용하여 초기 용량의 10 % 이상인 모든 주요 가수분해 산물을 확인한다.

2.2.5 선택 시험

가수분해에 불안정한 시험물질의 경우 pH 4, pH 7, pH 9 이외의 pH 범위에서 추가 시험을 수행할 수 있다. 예를 들어 생리화학적 목적의 시험인 경우, 보다 산성인 조건(pH 1.2)에서 생리학적 온도인 37 °C에서 시험을 수행할 수 있다.

2.3 시험상의 유의사항

본 시험법은 물에 충분히 용해되는 약취발성 또는 비취발성 물질을 대상으로 하며 충분한 정확도와 민도를 갖는 분석법이 확립되어 있어야 한다. 물에서 휘발성이 높은 화학물질(훈증제, 유기 용매 등)이나 최소한의 수용해도를 갖는 물질에 대해서는 적용하기 어렵다(주 4).

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

1.1 시험물질 및 가수분해 산물의 양은 초기 용량에 대한 % 값으로 표기하며 가능하면 각각의 시료 채취 시간, pH, 시험 온도에서 mg/L로 기록한다. 표지 물질을 사용할 경우 질량 균형값을 초기 용량에 대한 % 값으로 표기한다.

1.2 시험물질 농도 vs 시간 관계를 log 환산 그래프로 제시하여야 한다. 초기 용량

의 10 %를 넘는 모든 주요 가수분해 산물에 대해서는 가수분해 산물을 확인하고 가수분해 산물의 생성 및 감소 속도를 보여주는 가수분해 산물 농도 vs 시간의 log 환산 그래프를 제시하여야 한다.

1.3 적절한 역학 모델 계산법을 사용하여 반감기 또는 DT_{50} 값을 계산한다. 역학 모델 및 결정계수(r^2)에 대한 설명과 함께 각각의 pH 및 온도에서 반감기 또는 DT_{50} 값을 신뢰 한계와 함께 보고해야 한다. 가능하면 가수분해 산물에 대한 반감기 또는 DT_{50} 값을 구한다.

1.4 다른 온도에서 시험을 수행한 경우, 유사 1 차 가수분해 속도 상수(k_{obs})(Pseudo first-order hydrolysis rate constant)는 온도의 함수로 표시하여야 한다. k_{obs} 를 산 촉매, 중성 촉매, 염기 촉매 가수분해 속도 상수(k_H , $k_{neutral}$, k_{OH})로 구분하여 계산하는데, Arrhenius 방정식은 다음과 같다.

$$k_{obs} = k_H [H^+] + k_{neutral} + k_{OH} [OH^-] = \sum_{i=H, neutral, OH} A_i e^{-B_i/T}$$

여기서, A_i 및 B_i 는 $\ln k_i$ vs $1/T(K)$ 선형 회귀직선의 절편 및 기울기값이다. 산 촉매, 중성 촉매, 염기 촉매 가수분해의 경우 Arrhenius 방정식을 사용하여 유사 1 차 가수분해 속도 상수를 계산할 수 있고, 속도 상수를 실험으로 구할 수 없는 온도에서의 반감기도 계산할 수 있다(주 5).

1.5 가수분해속도, 모든 회귀계수, 반응속도 상수, 반감기 및 다른 모든 속도 매개 변수(즉, DT_{50})에 대한 신뢰 구간을 계산하여 제시해야 한다.

2. 시험결과의 보고

결과보고서에는 다음과 같은 사항을 기재한다.

2.1 시험실시기관의 명칭 및 소재지

2.2 시험책임자 및 담당자 성명, 소속

2.3 시험개시일 및 종료일, 시험기간

2.4 시험물질 : (1) 화학물질의 명칭(일반명, 상품명 등)

(2) CAS 번호

(3) 구조식(표지물질을 이용하는 경우 표지 위치를 표시)

(4) 입수처, 입수일

(5) 순도 또는 불순물

(6) 표지 물질의 순도 및 물 활성도

2.5 완충용액 : (1) 제조 날짜 및 상세설명

(2) 사용된 완충용액 및 물

(3) 완충용액의 물 농도 및 pH

2.6 시험조건 : (1) 시험 날짜

(2) 사용한 시험물질의 양

(3) 시험물질을 용해시키는데 사용한 방법 및 용매의 종류와 양

(4) 배양한 시험물질 완충 용액의 양

(5) 사용한 배양 시스템에 대한 설명

(6) 시험을 수행하는 동안의 pH 및 온도

(7) 시료 채취 시간

(8) 추출 방법

(9) 완충 용액 중 시험물질 및 그 가수분해 산물의 정량 및 확인 방법

(10) 반복 횟수

2.7 시험결과 : (1) 사용한 분석방법의 재현성 및 감도

(2) 회수율

(3) 반복 실험 결과값 및 평균값을 테이블 형식으로 정리

(4) 표지 물질을 사용하는 경우 시험 중간 및 최종 단계에서 질량 균형값

(5) 예비시험 결과

(6) 시험결과에 대한 토론 및 분석

(7) 모든 초기 결과 자료 및 그림

- (8) 시험 온도 및 pH별 시험물질 농도 vs 시간의 그래프
- (9) 시험 온도 및 pH별 가수분해 산물의 농도 vs 시간의 그래프
- (10) 20 °C/25 °C에서 pH, 속도 상수(1/h 혹은 1/day), 반감기 또는 DT_{50} , 온도(°C), 신뢰 한계 및 상관계수(r^2)에 대한 Arrhenius식 결과표 혹은 이에 상응하는 결과
- (11) 예상 가수분해 경로

- 주1) SETAC (1995). Procedures for Assessing the Environmental Fate and Ecotoxicity of Pesticides. Mark R. Lynch, Ed.
- 주2) Mabey와 Mill은 인산염 대신 붕산염 혹은 초산염 완충용액의 사용을 추천함
- 주3) 이러한 정보는 구조적으로 유사한 화학물질의 가수분해 자료나 문헌 자료, 또는 시험물질을 이용한 다른 예비시험 혹은 준정량 가수분해 시험 결과로부터 얻을 수 있다.
- 주4) OECD (2000). Guidance document on aquatic toxicity testing of difficult substances and mixtures, OECD Environmental Health and Safety Publications Series on Testing and Assessment Nr.23.
- 주5) Nelson, H, Laskowski D, Thermes S, and Hendley P. (1997) Recommended changes in pesticide fate study guidelines for improving input to computer models. (Text version of oral presentation at the 14th Annual Meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Dallas TX, November 1993).

부록 1. 완충용액 조성

1. Clark-Lubs : Clark-Lubs 혼합 완충 용액^{a)}

(1) 0.2 N HCl + 0.2 N KCl (20 °C)

조성	pH
47.5 mL HCl + 25 mL KCl dil. to 100 mL	1.0
32.25 mL HCl + 25 mL KCl dil. to 100 mL	1.2
20.75 mL HCl + 25 mL KCl dil. to 100 mL	1.4
13.15 mL HCl + 25 mL KCl dil. to 100 mL	1.6
8.3 mL HCl + 25 mL KCl dil. to 100 mL	1.8
5.3 mL HCl + 25 mL KCl dil. to 100 mL	2.0
3.35 mL HCl + 25 mL KCl dil. to 100 mL	2.2

(2) 0.1 M Potassium biphthalate + 0.1 N HCl (20 °C)

조성	pH
46.70 mL 0.1 N HCl + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	2.2
39.60 mL 0.1 N HCl + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	2.4
32.95 mL 0.1 N HCl + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	2.6
26.42 mL 0.1 N HCl + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	2.8
20.32 mL 0.1 N HCl + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	3.0
14.70 mL 0.1 N HCl + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	3.2
9.90 mL 0.1 N HCl + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	3.4
5.97 mL 0.1 N HCl + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	3.6
2.63 mL 0.1 N HCl + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	3.8

(3) 0.1 M Potassium biphthalate + 0.1 N NaOH (20 °C)

조성	pH
0.40 mL 0.1 N NaOH + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	4.0
3.70 mL 0.1 N NaOH + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	4.2
7.50 mL 0.1 N NaOH + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	4.4
12.15 mL 0.1 N NaOH + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	4.6
17.70 mL 0.1 N NaOH + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	4.8
23.85 mL 0.1 N NaOH + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	5.0
29.95 mL 0.1 N NaOH + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	5.2
35.45 mL 0.1 N NaOH + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	5.4
39.85 mL 0.1 N NaOH + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	5.6
43.00 mL 0.1 N NaOH + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	5.8
45.45 mL 0.1 N NaOH + 50 mL biphthalate dil. to 100 mL	6.0

(4) 0.1M Monopotassium phosphate + 0.1 N NaOH NaOH (20 °C)

조성	pH
5.70 mL 0.1 N NaOH + 50 mL KH_2PO_4 dil. to 100 mL	6.0
8.60 mL 0.1 N NaOH + 50 mL KH_2PO_4 dil. to 100 mL	6.2
12.60 mL 0.1 N NaOH + 50 mL KH_2PO_4 dil. to 100 mL	6.4
17.80 mL 0.1 N NaOH + 50 mL KH_2PO_4 dil. to 100 mL	6.6
23.45 mL 0.1 N NaOH + 50 mL KH_2PO_4 dil. to 100 mL	6.8
29.63 mL 0.1 N NaOH + 50 mL KH_2PO_4 dil. to 100 mL	7.0
35.00 mL 0.1 N NaOH + 50 mL KH_2PO_4 dil. to 100 mL	7.2
39.50 mL 0.1 N NaOH + 50 mL KH_2PO_4 dil. to 100 mL	7.4
42.80 mL 0.1 N NaOH + 50 mL KH_2PO_4 dil. to 100 mL	7.6
45.20 mL 0.1 N NaOH + 50 mL KH_2PO_4 dil. to 100 mL	7.8
46.80 mL 0.1 N NaOH + 50 mL KH_2PO_4 dil. to 100 mL	8.0

(5) 0.1 M H_3BO_3 in 0.1 M KCl 속의 + 0.1 N NaOH (20 °C)

조성	pH
2.61 mL 0.1 N NaOH + 50 mL H_3BO_3 dil. to 100 mL	7.8
3.97 mL 0.1 N NaOH + 50 mL H_3BO_3 dil. to 100 mL	8.0
5.90 mL 0.1 N NaOH + 50 mL H_3BO_3 dil. to 100 mL	8.2
8.50 mL 0.1 N NaOH + 50 mL H_3BO_3 dil. to 100 mL	8.4
12.00 mL 0.1 N NaOH + 50 mL H_3BO_3 dil. to 100 mL	8.6
16.30 mL 0.1 N NaOH + 50 mL H_3BO_3 dil. to 100 mL	8.8
21.30 mL 0.1 N NaOH + 50 mL H_3BO_3 dil. to 100 mL	9.0
26.70 mL 0.1 N NaOH + 50 mL H_3BO_3 dil. to 100 mL	9.2
32.00 mL 0.1 N NaOH + 50 mL H_3BO_3 dil. to 100 mL	9.4
36.85 mL 0.1 N NaOH + 50 mL H_3BO_3 dil. to 100 mL	9.6
40.80 mL 0.1 N NaOH + 50 mL H_3BO_3 dil. to 100 mL	9.8
43.90 mL 0.1 N NaOH + 50 mL H_3BO_3 dil. to 100 mL	10.00

2. Kolthoff-Vleeschhouwer : Kolthoff-vleeschhouwer의 구연산염 완충액

(1) Monopotassium citrate + 0.1 N HCl^{b)}(18 °C)

조성	pH
49.7 mL 0.1 N HCl + 50 mL $\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_7$ dil. to 100 mL	2.2
43.4 mL 0.1 N HCl + 50 mL $\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_7$ dil. to 100 mL	2.4
36.8 mL 0.1 N HCl + 50 mL $\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_7$ dil. to 100 mL	2.6
30.2 mL 0.1 N HCl + 50 mL $\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_7$ dil. to 100 mL	2.8
23.6 mL 0.1 N HCl + 50 mL $\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_7$ dil. to 100 mL	3.0
17.2 mL 0.1 N HCl + 50 mL $\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_7$ dil. to 100 mL	3.2
10.7 mL 0.1 N HCl + 50 mL $\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_7$ dil. to 100 mL	3.4
4.2 mL 0.1 N HCl + 50 mL $\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_7$ dil. to 100 mL	3.6

(2) Monopotassium citrate + 0.1 N NaOH^b(18 °C)

조성	pH
2.0 mL 0.1 N NaOH + 50 mL C ₆ H ₇ KO ₇ dil. to 100 mL	3.8
9.0 mL 0.1 N NaOH + 50 mL C ₆ H ₇ KO ₇ dil. to 100 mL	4.0
16.3 mL 0.1 N NaOH + 50 mL C ₆ H ₇ KO ₇ dil. to 100 mL	4.2
23.7 mL 0.1 N NaOH + 50 mL C ₆ H ₇ KO ₇ dil. to 100 mL	4.4
31.5 mL 0.1 N NaOH + 50 mL C ₆ H ₇ KO ₇ dil. to 100 mL	4.6
39.2 mL 0.1 N NaOH + 50 mL C ₆ H ₇ KO ₇ dil. to 100 mL	4.8
46.7 mL 0.1 N NaOH + 50 mL C ₆ H ₇ KO ₇ dil. to 100 mL	5.0
54.2 mL 0.1 N NaOH + 50 mL C ₆ H ₇ KO ₇ dil. to 100 mL	5.2
61.0 mL 0.1 N NaOH + 50 mL C ₆ H ₇ KO ₇ dil. to 100 mL	5.4
68.0 mL 0.1 N NaOH + 50 mL C ₆ H ₇ KO ₇ dil. to 100 mL	5.6
74.4 mL 0.1 N NaOH + 50 mL C ₆ H ₇ KO ₇ dil. to 100 mL	5.8
81.2 mL 0.1 N NaOH + 50 mL C ₆ H ₇ KO ₇ dil. to 100 mL	6.0

3. SÖRENSEN: Sorensen의 Borate 혼합물

(1) 0.05 M Borax + 0.1 N HCl

성분		Sörensen 18 °C	Walbum, pH at		
Borax (mL)	HCl (mL)		10 °C	40 °C	70 °C
5.25	4.75	7.62	7.64	7.55	7.47
5.50	4.50	7.94	7.98	7.86	7.76
5.75	4.25	8.14	8.17	8.06	7.95
6.00	4.00	8.29	8.32	8.19	8.08
6.50	3.50	8.51	8.54	8.40	8.28
7.00	3.00	8.08	8.72	8.56	8.40
7.50	2.50	8.80	8.84	8.67	8.50
8.00	2.00	8.91	8.96	8.77	8.59
8.50	1.50	9.01	9.06	8.86	8.67
9.00	1.00	9.09	9.14	8.94	8.74
9.50	0.50	9.17	9.22	9.01	8.80
10.00	0.00	9.24	9.30	9.08	8.86

(2) 0.05 M Borax + 0.1 N NaOH

성분		Sörensen 18 °C	Walbum, pH at		
Borax (mL)	HCl (mL)		10 °C	40 °C	70 °C
10.0	0.0	9.24	9.30	9.08	8.86
9.0	1.0	9.36	9.42	9.18	8.94
8.0	2.0	9.50	9.57	9.30	9.02
7.0	3.0	9.68	9.76	9.44	9.12
6.0	4.0	9.97	10.06	9.67	9.28

(3) Sörensen의 phosphate 혼합물

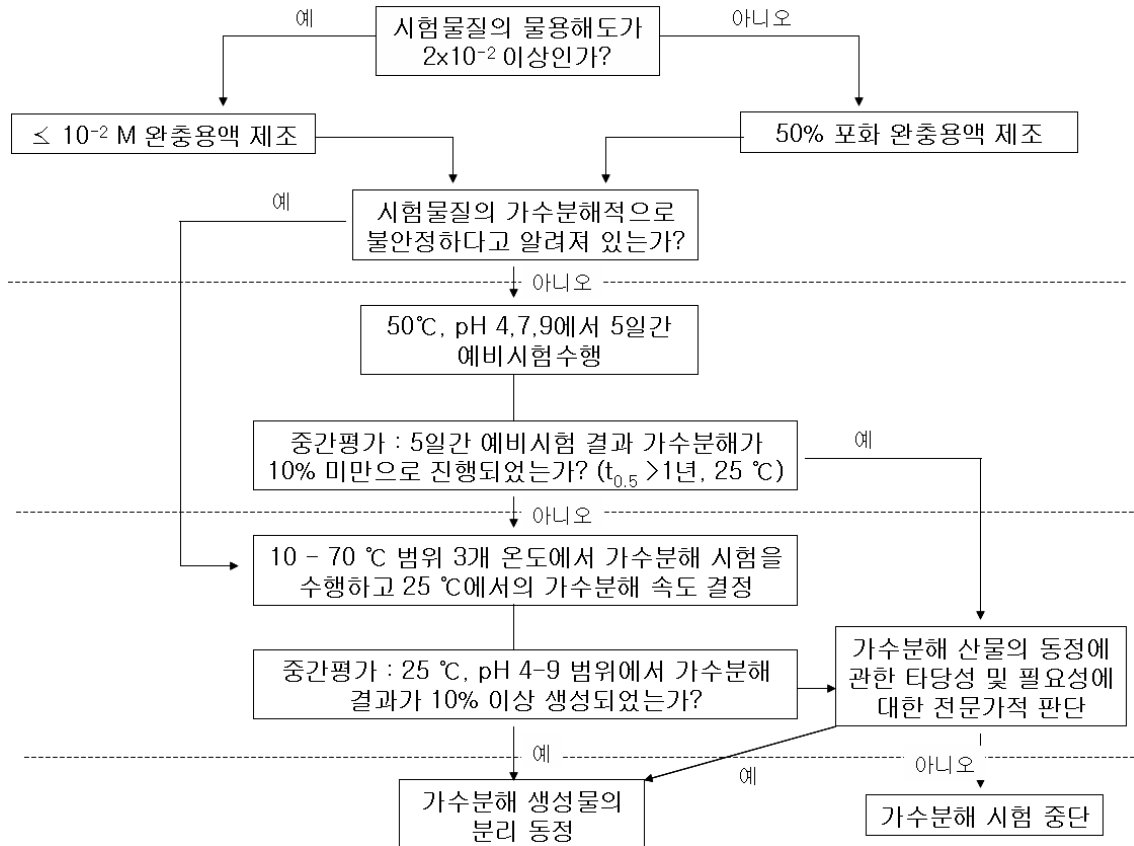
: 0.0667 M Monopotassium phosphate + 0.067 M Disodium phosphate (20 °C)

조성	pH
99.2 mL KH_2PO_4 + 0.8 mL Na_2HPO_4	5.0
98.4 mL KH_2PO_4 + 1.6 mL Na_2HPO_4	5.2
97.3 mL KH_2PO_4 + 2.7 mL Na_2HPO_4	5.4
95.5 mL KH_2PO_4 + 4.5 mL Na_2HPO_4	5.6
92.8 mL KH_2PO_4 + 7.2 mL Na_2HPO_4	5.8
88.9 mL KH_2PO_4 + 11.1 mL Na_2HPO_4	6.0
83.0 mL KH_2PO_4 + 17.0 mL Na_2HPO_4	6.2
75.4 mL KH_2PO_4 + 24.6 mL Na_2HPO_4	6.4
65.3 mL KH_2PO_4 + 34.7 mL Na_2HPO_4	6.6
53.4 mL KH_2PO_4 + 46.6 mL Na_2HPO_4	6.8
41.3 mL KH_2PO_4 + 58.7 mL Na_2HPO_4	7.0
29.6 mL KH_2PO_4 + 70.4 mL Na_2HPO_4	7.2
19.7 mL KH_2PO_4 + 80.3 mL Na_2HPO_4	7.4
12.8 mL KH_2PO_4 + 87.2 mL Na_2HPO_4	7.6
7.4 mL KH_2PO_4 + 92.6 mL Na_2HPO_4	7.8
3.7 mL KH_2PO_4 + 96.3 mL Na_2HPO_4	8.0

- a) 제시된 pH 값은 Sorensen 표준 방정식을 사용해, 추정된 측정값으로 계산한 값이다. 해당 pH 값은 표에 제시된 값보다 0.04 더 높다.

b) 곰팡이 성장을 막기 위해, 작은 티몰(Thymol) 결정 혹은 이와 유사한 물질을 첨가한다.

부록 2. 단계별 가수분해 시험 흐름도



제9항 물 해리상수시험

I. 개요

1. 목적

본 시험은 다양한 방법을 통해 화학물질에 대한 물에서의 해리상수를 결정하는데 목적이 있다.

2. 정의

2.1 해리(dissociation)

두 개 이상의 화학종(chemical species)으로 이온화되는 가역반응



이때 반응에 관여하는 농도평형상수는 다음과 같다.

$$K = \frac{[R^+][X^-]}{[RX]}$$

예를 들어 R이 수소인 경우 농도평형상수는 다음과 같다.

$$K_a = [H^+] \cdot \frac{[X^-]}{[HX]} \quad \text{또는} \quad pK_a = pH - \log \frac{[X^-]}{[HX]}$$

2.2 표준물질

시험을 수행할 때마다 표준물질이 필요한 것은 아니다. 표준물질은 시험방법을 보정하는 목적이나 다른 시험방법을 적용하였을 때 그 결과를 비교할 목적으로 이용된다. 대표적인 표준물질 목록은 <표>과 같다.

<표> 표준물질의 종류 및 pK_a

표준물질	pK_a (주 1)	온도(℃)
p-Nitrophenol	7.15	25
Benzoic acid	4.12	20
p-Chloroaniline	3.93	20
Citric acid	3.14	20
	4.77	20
	6.39	20

2.3. 정도보증 및 정도관리

2.3.1 재현성

최소한 3 회 반복 측정하였을 때 오차 범위는 $\pm 0.1 \log$ 단위 이내이어야 한다.

II. 시험

1. 시험의 준비

1.1 시험물질의 조제

적정법 및 전도도법으로 시험할 경우 시험물질은 증류수에 용해시킨다. 분광광도법이나 그밖에 다른 시험법으로 시험할 경우 시험물질은 완충용액에 녹인다. 가능한 높은 순도의 시험물질을 사용하며 그 농도는 0.01 M 또는 포화농도의 50 %를 넘지 않도록 한다. 시험물질을 완충용액에 녹이는 경우 완충용액의 농도는 0.05 M을 초과해서는 안 된다.

시험물질이 잘 녹지 않는 경우 물과 섞이는 용매를 소량 사용하여 시험물질의 용해도를 증가시킬 수 있다. 시험물질의 용해도를 높이기 위해 보조 용매를 사용한 경우 틴들 빔(Tyndall beam)을 사용하여 용액 중에 에멀전이 존재하는지 여부를 확인하여야 한다.

1.2 시험조건

본 시험은 $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 범위에서 수행한다. 단, 온도에 의한 영향이 크다고

판단되는 경우에는 최소 2 가지 온도에서 시험을 수행하며 두 온도 차이는 10 °C 이어야 하며 오차 범위는 ± 0.1 °C 이내이어야 한다.

2. 시험방법

2.1 원리

화학물질이 환경에 미치는 영향을 평가할 때 그 물질이 물에서 해리되는 정도는 중요한 요소이다. 물에서의 해리 정도에 따라 화학물질의 거동 및 이동을 좌우하는 물질의 형태가 결정된다. 물에서의 해리는 화학물질이 토양 및 퇴적물에 흡착되거나 생물체 세포로 흡수될 때 영향을 미친다.

화학물질의 pK_a 는 크게 두 가지 방법을 이용하여 결정할 수 있다. 하나는 표준 산이나 표준 염기로 양을 알고 있는 물질을 적정하는 방법이고 다른 하나는 이온화된 물질과 비이온화된 물질의 상대농도 및 pH 의존도를 측정하는 방법이다. 본 시험법에서는 3 가지 해리상수 측정 방법(적정법, 분광광도법, 전도도법)을 수록하고 있으며 기본적인 원리 및 시험법에 대한 자세한 사항은 주 1 ~ 주 9를 참조한다.

2.2 시험절차

2.2.1 적정법(Titration method)

본 시험방법은 표준 산 용액 또는 표준 염기 용액으로 시험용액을 적정하는 방법으로 적정 용액을 첨가할 때마다 pH를 측정한다. 당량점에 도달하기 전에 최소 10 회 이상 적정 용액을 가해야 한다. 평형상태에 빨리 도달하면, 전위차계를 사용할 수 있는데 이때 시험물질의 총량과 농도를 정확히 알아야 한다. 주의해야 할 사항은 시험과정에서 이산화탄소를 제거해야 한다는 점이다. 보다 자세한 사항은 주 1 ~ 주 4를 참조한다.

2.2.2 분광 광도법(Spectrophotometric method)

화학물질의 이온화 형태 및 비이온화 형태가 서로 다른 흡광계수를 가질 경우

과장이 나타난다. 여러 pH 범위(시험물질이 전혀 이온화되지 않는 pH 조건, 완전히 이온화되는 pH 조건, 여러 개의 중간 pH 범위)에서 일정한 농도의 시험물질 용액으로부터 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 얻는다. 이는 초기 pH가 높은(또는 낮은) 다성분 완충용액에 용해시킨 상대적으로 다량의 시험물질 용액에 진한 산(또는 진한 염기)을 가하거나(주 5) 원하는 pH 범위를 포함하는 다양한 종류의 완충용액 일정 용량에 물, 메탄올 등에 시험물질을 녹인 농축용액(stock solution)을 동량 가하여 얻을 수 있다. 시험물질의 10 % ~ 90 %가 이온화되는 pH 범위에서 최소 5 개의 지점을 선택하여 pH 값과 선택된 과장에서의 흡광도값을 이용하여 pK_a 값을 구할 수 있다. 보다 자세한 시험방법 및 계산법은 주 1을 참고한다.

2.2.3 전도도법(Conductometric method)

셀 상수(Cell constant)를 알고 있는 셀을 이용하여, 약 0.1 M 시험용액의 전도도를 측정한다. 시험용액을 희석하면서 희석 용액의 전도도를 측정한다. 시험용액을 매번 절반 농도로 연속적으로 희석하여 최소 10 배까지 희석하여야 한다. 시험을 수행할 때 이산화탄소가 차단되도록 주의한다.

나트륨 염을 이용하여 유사한 시험을 수행하고 외삽하여 무한 희석 용액(Infinite dilution)의 한계 전도도를 구할 수 있다.

Onsager 방정식을 사용하여 각 용액의 전도율로 해리도를 계산할 수 있고 오스트발트의 희석률(Ostwald dilution law)을 이용하여 다음 식에 따라 해리상수를 계산할 수 있다. 보다 자세한 시험방법 및 계산법은 주 1, 주 6 및 7을 참고한다.

$$K = \frac{\alpha^2 C}{(1 - \alpha)}$$

여기에서, C = 농도(mol/L)

α = 해리 분율

2.3 분석

시험물질의 특성에 따라 적절한 분석방법을 사용하여 분석한다. 이때 측정하고자 하는 시험용액 농도에서 다양한 화학종을 측정하기에 적절한 정도의 충분한

민감도를 갖는 분석방법을 선택한다.

2.4. 시험상의 유의사항

2.4.1 본 시험법은 순수한 물질 또는 상업용 등급의 화학물질에 적용할 수 있다. 불순물이 결과에 미치는 영향을 고려하여야 한다.

2.4.2 적정법은 물 용해도가 낮은 시험물질에는 적합하지 않다.

2.4.3 분광광도법은 시험물질의 해리형, 비해리형의 UV/VIS 흡수 스펙트럼이 다른 경우에만 적용할 수 있다. 또한 용해도가 낮은 화합물이나 산/염기 해리가 안 되는 물질(예 : 착화합물)에 대해서도 적용 가능하다.

2.4.4 Onsager 방정식을 따르는 경우, 전도도법을 사용하여 비교적 낮은 농도에서도 해리상수 측정이 가능하며 산/염기 평형이 이루어지지 않는 물질에도 적용 가능하다.

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

1.1 적정법

적정 곡선 상의 10 개 지점에서 pK_a 값을 계산하고 평균 및 표준 편차를 구한다. pH vs 표준 산(또는 염기) 용액량 그래프와 표를 제시한다.

1.2 분광 광도법

각 파장에서 흡광도와 pH를 표로 제시한다. 스펙트럼 중간 데이터값으로부터 최소 5 개 지점에서 pK_a 값을 구하고 평균 및 표준편차를 구한다.

1.3 전도도법

각각의 산 농도에 대한 당량전도 Λ 와 1당량의 산과 0.98 당량의 무탄소 수산화 나트륨(Carbon-free sodium hydroxide) 혼합액 각 농도에 대한 당량전도도 Λ 를 구한다. 과량의 산은 가수분해로 인해 다량의 OH기가 생성되는 것을 막는다. $1/\Lambda$

vs \sqrt{C} 그래프를 그리고 영점까지 외삽하여 염의 Λ_0 값을 구한다. 산의 Λ_0 값은 H^+ 와 Na^+ 의 문헌상의 결과를 사용하여 계산할 수 있다. 각 농도에 대해 $\alpha = \Lambda_i / \Lambda_0$ 과 $K_a = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$ 식으로부터 pK_a 를 계산하고 평균 및 표준편차를 구한다. 이동도 및 활성도를 보정하면 더 나은 K_a 값을 얻을 수 있다.

2. 시험결과의 보고

결과보고서에는 다음과 같은 사항을 기재한다.

2.1 시험실시기관의 명칭 및 소재지

2.2 시험책임자 및 담당자 성명, 소속

2.3 시험개시일 및 종료일, 시험기간

2.4 시험물질 : (1) 화학물질의 명칭(일반명, 상품명 등 명기)

(2) 입수처, 입수일

(3) 순도 또는 불순물

2.5 시험결과 : (1) 모든 기초 자료, pK_a 값, 계산법 및 통계 변수(표 형식)

(2) 적정법 : 적정제의 표준화에 대한 구체적인 설명

(3) 분광광도법 : 모든 스펙트럼

(4) 전도도법 : 셀 상수 측정에 대한 구체적인 설명

(5) 시험에 사용된 기술, 분석방법 및 완충용액의 특성

(6) 시험 온도

- 주1) Albert, A. & Sergeant, E.P.: *Ionization Constants of Acids and Bases*, Wiley, Inc., New York, 1962.
- 주2) Nelson, N.H. & Faust, S.D.: Acidic dissociation constants of selected aquatic herbicides, *Env. Sci. Tech.* 3, II, pp. 1186-1188 (1969).
- 주3) ASTM D 1293 - Annual ASTM Standards, Philadelphia, 1974.
- 주4) Standard Method 242. APHA/AWWA/WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, 14th Edition, American Public Health Association, Washington, D.C., 1976.
- 주5) Clark, J. & Cunliffe, A.E.: Rapid spectrophotometric measurement of ionisation constants in aqueous solution. *Chem. Ind. (London)* 281, (March 1973).
- 주6) ASTM D 1125 - Annual ASTM Standards, Philadelphia, 1974.
- 주7) Standard Method 205 - APHA/AWWA/NPCF.
- 주8) *Handbook of Chemistry and Physics*, 60th ed. CRC-Press, Boca Raton, Florida, 33431 (1980).
- 주9) Preliminary Draft Guideline for Premanufacture Notification EPA, August 18, 1978

제10항 액체의 점도시험

I. 개요

1. 목적

이 시험은 다양한 시험방법을 이용하여 액체 화학물질의 점도를 측정하는데 목적이 있다.

2. 정의 및 단위

2.1 점도(viscosity)

변형률에 따라 변형되는 동안 응력(stress)을 흡수하는 유체 물질의 특성. 응력이란 변형률을 일으키는 원인으로 전단 응력(shear stress) τ 와 전단 속도 D 는 다음 방정식으로 표시된다.

$$\tau = \eta D$$

여기에서, η = 역학 점도

뉴턴 유체의 경우 점도는 모든 전단 속도에서 일정하며 압력과 온도에 따라 달라진다. 비뉴턴 유체의 경우 점도는 전단 속도에 따라 달라진다.

2.2 동점도(kinetic viscosity)

밀도에 대한 역학 점도(dynamic viscosity)의 비로, 압력을 가하지 않은 모세관 점도계로 측정

2.3 역학 점도의 SI 단위는 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 이다.

2.4 동점도의 SI 단위는 m^2/s 다.

3. 표준물질

시험을 수행할 때마다 표준물질이 필요한 것은 아니다. 표준물질은 시험방법을 보정하는 목적이나 다른 시험방법을 적용하였을 때 그 결과를 비교할 목적으로 이용된다. 표 1에 수록된 표준물질은 IUPAC에서 권장하는 표준물질 목록에서 발췌한 것이다(주 1).

표 1. 표준물질 목록(IUPAC)

화학명	공인값 및 정확도 (20 ℃)	출처 ¹⁾	비고
미네랄 오일류 (Hydrocarbon, partly natural, partly synthetic products)	1 mPa·s ~ 27,000 mPa·s (1.25 mm ² /s ~ 330,000 mm ² /s) 불확도 : ± 0.2 % (4,000 mPa·s 이상에서 ± 0.3 %)	C	뉴턴 유체 서스펜디드 모세관 점도 계로 측정 온도 : 20 ℃ ~ 100 ℃
타입 JS 2.5-2000 (액체 10 종)	2 mPa·s ~ 1800 mPa·s	E	
타입 60 H	60,000 mm ² /s	E	
타입 200 H	200,000 mm ² /s	E	
미네랄 오일	11 mPa·s ~ 1,000 mPa·s ± 0.1 %	D	뉴턴 유체 밀도 및 동적 점도에 대 해서도 공인됨
미네랄 오일	10 ³ mPa·s ~ 10 ⁴ mPa·s ± 0.5 %		
Polyisobutenes	10 ⁴ mPa·s ~ 10 ⁵ mPa·s ± 1.5 %		뉴턴 유체 회전 실린더 점도계법 사용
미네랄 오일 11 종	1.503 mPa·s ± 0.1 % ~ 1,729 mPa· s ± 0.2 %	G	밀도 및 동적 점도에 대 해서도 공인됨 50 ℃, 80 ℃에서의 자료 있음
Polyisobutenes 7 종	4,170 mPa·s ± 1.3 % ~ 589 × 10 ³ mPa·s ± 1.0 %	G	50 ℃, 80 ℃, 100 ℃에 서의 자료 있음

1) 단위는 인증된 국가에서 보고한 단위를 사용하였으며 각 나라는 다음과 같다.

- C : 독일 The Physikalische-Technische Bundesanstalt 33 Braunschweig, Bundesallee 100, Republic of Germany
- D : 헝가리 National Office of Measures Németölgyi ut 37-39, sz. Budapest XII, Hungary
- E : 일본 National Chemical Laboratory for Industry, Ministry of International Trade & Industry, 1-1 Honmachi, Shibuya-ku - Tokyo, 151 Japan
- G : 폴란드 Division of Physico-Chemical Metrology, National Board for Quality Control and Measures - 2, Elektoralna Street, Warsaw, Poland

4. 정도보증 및 정도관리

액체의 점도 측정에 사용되는 다양한 시험방법들의 적용, 측정 범위 및 표준법이 표 2에 수록되어 있다.

표 2. 시험방법별 적용 및 측정범위

측정방법	역학 점도 (mPa·s)	동점도 (mm ² /s)	측정 범위 (mPa·s or mm ² /s)	표준 시험법	항온 오차범위 (℃)
모세관 점도계법 (Capillary viscometer)		X	0.5 ~ 10 ⁵	ISO 3104	± 0.1
플로우 컵 점도계법 (Flow cup)		X	8 ~ 700	ISO 3105	± 0.5
회전 점도계법 (Rotational viscometer)	X		10 ~ 10 ⁹	ISO 32182	± 0.2
회전구 점도계법 (Rolling ball Viscometer)	X		0.5 ~ 10 ⁵	DIN 53015 참조 (국제표준 없음)	± 0.1
낙차구 점도계법 (Drawing ball viscometer)	X		0.5 ~ 10 ⁷	DIN 52007 참조 (국제표준 없음)	± 0.1

II. 시험

1. 시험의 준비

1.1 장치 및 기구

측정 장치에 대한 요약은 주 2 및 주 3 표준시험법을 참조한다.

1.2 시험조건

점도를 측정할 때는 시험 온도를 함께 측정하여야 한다. 일반적으로 점도는 20 °C와 20 °C보다 높은 온도에서 측정한다(온도 오차범위는 표 2 참조). 각각의 온도에서 최소 2 회 이상 측정한다.

2. 시험방법

2.1 원리

액체 시험물질의 점도 측정 시험방법의 원리는 다음과 같다.

- (1) 중력 하에 모세관을 통한 유동(모세관 점도계, 플로우 컵 점도계)
- (2) 동심형 원통(Concentric cylinder), 원뿔판(Cone-plate), 그리고 평행판(Parallel plate) 사이의 유체 전단(회전 점도계)
- (3) 역학 점도는 액체로 채워진 수직 원통관 또는 경사 원통관 안에 들어 있는 구의 움직임으로 측정하며(Höppler의 회전구 점성계, 낙하구 점성계 등) Höppler 점도계를 사용할 경우에는 동점도를 계산하기 위해 밀도를 알아야 함

유체는 토양에 침투하여 지하수에 위대한 영향을 미칠 수 있으므로 유체의 점도는 환경적으로 중요한 의미를 갖는다. 점도뿐만 아니라 습윤성(Wettability), 혼화성(Miscibility), 용해도 및 표면 장력도 점도와 더불어 중요한 역할을 하므로 함께 고려하여야 한다.

점도가 낮을수록 유체는 토양에 쉽게 스며든다. 실온에서 유체의 최저 역학 점도는 약 0.2 mPa·s로 20 °C에서 물이 지니는 점도의 1/5 수준이다. 점도가 약 10⁷ mPa·s 이상인 유체는 점도가 너무 높아서 토양 침투가 불가능하다.

항복값(Yield value)을 갖는 물질(반죽, 연고 등)의 경우에는 동점도가 항복값을

초과할 정도로 낮아도 토양으로 침투되지 않는다. 물질이 수용성이거나 에멀전화될 수 있는 경우 유동 한계(Flow limit)가 있더라도 환경에 피해를 입힐 수 있다.

2.2 시험절차

표 2에 제시된 표준 시험법에 따라 액체 시험물질의 점도를 측정한다. 측정방법에 대한 요약은 주 2를 참조한다.

2.3 시험상의 유의사항

2.3.1 표 2에 수록된 5 가지 시험방법은 뉴턴 유체에 적합한 시험방법이다. 비뉴턴 유체의 점도는 회전 점도계법으로만 측정 가능하다.

2.3.2 회전구 점도계법으로 시험물질의 점도를 측정하기 위해서는 시험물질의 밀도 자료를 확보하여야 한다.

2.3.3 시험물질의 녹는점/녹는범위 및 끓는점/끓는범위에 대한 자료는 본 시험에 유용한 정보를 제공할 수 있다.

2.3.4 변동 계수는 시험물질의 종류에 따라 달라진다. 변동 계수는 “OECD 실험실간 비교 시험”(Part I, 1979)에서 제시된 평균값으로부터 계산하며 적용 시험법에 대한 구분 없이 변동 계수 범위는 0.004 ~ 0.09이다.

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

시험 보고서는 시험에 적용된 표준시험법에 따라 작성하며, 각 시험온도에서 얻어진 개별 수치 및 그 평균값을 제시하여야 한다. 표준시험법으로부터 이탈된 사항이 있는 경우 구체적으로 기술하여야 한다.

2. 시험결과의 보고

시험 보고서는 시험에 사용한 표준 시험법에 따라 작성하며 결과보고서에는 다음과 같은 사항을 기재한다.

2.1 시험실시기관의 명칭 및 소재지

2.2 시험책임자 및 담당자 성명, 소속

2.3 시험개시일 및 종료일, 시험기간

2.4 시험물질 : (1) 화학물질의 명칭(일반명, 상품명 등 명기)

(2) 입수처, 입수일

(3) 순도 또는 불순물

2.5 시험결과 : (1) 각 시험 온도에서의 점도 수치 및 그 평균값

(2) 표준 시험법에서 벗어난 모든 변동 사항

- 주1) IUPAC Physicochemical Measurements: Catalogue of Reference Materials from National Laboratories, in: *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 48, pp. 513-514, Pergamon Press, 1976.
- 주2) W. Wazer, J.W. Lyons, K.J. Kim and R.E. Kolwell, Viscosity and Flow Measurement, *Laboratory Handbook of Rheology*, Inst. Publ. New York - London, 1963
- 주3) 표준 시험법 목록
1. 모세관 점도계법
 - (1) ISO 3104
 - (2) ISO 3105
 - (3) DIN 51550
 - (4) DIN 51562 part 1
 - (5) DIN 51561
 - (6) DIN 51366
 - (7) DIN 51372
 - (8) DIN 51372
 - (9) ASTM D-1200-70
 - (10) ASTM D-2393
 - (11) ASTM D-914 part 25-37
 - (12) ASTM D-88-56
 2. 회전 점도계법
 - (1) ISO 3219-1977
 - (2) DIN 51398
 - (3) DIN 51377
 - (4) DIN 53214
 - (5) DIN 53019 part 1
 - (6) DIN 53229
 - (7) DIN 52312 part 2
 - (8) DIN 53921
 - (9) ASTM D-562-55
 - (10) ASTM D-3346-74

(11) ASTM D-2983

3. Forced ball 점도계 법

(1) DIN 53015

(2) DIN 52007 part 2

(3) ASTM D-914 part 25 ~ 3

제11항 수용액의 표면장력시험

I. 개요

1. 목적

이 시험은 다양한 방법을 이용하여 화학물질의 표면장력을 측정하는데 목적이 있다.

2. 정의

2.1 표면장력(surface tension) : 단위 표면적 당 자유표면에너지

2.2 표면장력의 SI 단위는 N/m 또는 10^{-3} N/m이며 구 cgs 단위로 환산하면 1 N/m는 10^3 dynes/cm, 10^{-3} N/m는 1 dyne/cm에 해당한다.

2.3. 표준물질

시험을 수행할 때마다 표준물질이 필요한 것은 아니다. 표준물질은 시험방법을 보정하는 목적이나 다른 시험방법을 적용하였을 때 그 결과를 비교할 목적으로 이용된다. 다양한 범위의 표면장력을 아우르는 표준물질 목록이 주 1에 수록되어 있다.

II. 시험

1. 시험의 준비

1.1 장치 및 기구

일반적으로 상용되는 장력계를 사용한다. 장력계의 구성은 다음과 같다.

- (1) 이동이 가능한 시료 테이블 : 측정 용기를 받치는 용도로 사용되며 힘 측정 시스템과 함께 스탠드에 설치한다.
- (2) 힘 측정 시스템 : 시료 테이블에 설치한다. 힘 측정 오차 범위는 $\pm 10^{-6}$ N 를 초과해서는 안 되며 이는 질량 측정으로 오차 한계 ± 0.1 mg에 해당한다. 대부분의 상업용 장력계는 측정 눈금이 mN/m 단위로 새겨져 있고 0.1 mN/m까지

읽을 수 있는 정확도를 갖는다(주 2).

- (3) 측정 몸체(링) : 링은 약 0.4 mm 두께의 백금-이리듐 철사로 만들어져 있고 평균 원주는 약 60 mm이다. 장력계에 고정하기 위해 링은 금속 핀과 철사로 된 고정 받침대(Mounting bracket)에 수평으로 달려 있다(그림 1). 링이 수평으로 유지되지 않으면 결과를 잘못 읽을 수 있다.
- (4) 측정 용기 : 시험물질을 담는 측정 용기는 온도 조절이 가능한 유리 재질의 용기이다. 측정 용기는 측정하는 동안 시험용액과 용액 표면의 가스상의 온도가 일정하게 유지되고 시료가 증발하지 않도록 만들어져야 한다. 내경이 45 mm 이 내인 원통형 유리 용기를 사용한다.

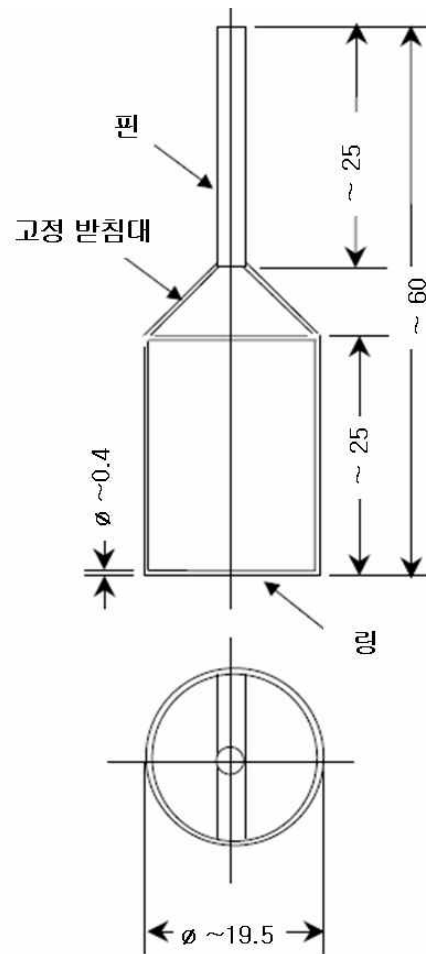


그림 1. 힘 측정 장치(단위 : mm)

1.2 장치의 준비

1.2.1 세척

측정 용기는 주의해서 세척한다. 필요한 경우 뜨거운 크롬 황산액으로 세척한 뒤 시럽 형태의 인산(인산 중량으로 83 % ~ 98 %)으로 세척한다. 수돗물로 깨끗이 행군 뒤 중성 반응이 나타날 때까지 2 차 증류수로 세척한다. 세척 후 건조하거나 시험용액으로 행군다.

수용성 물질을 모두 제거하기 위해 링을 물로 깨끗이 세척한 다음 크롬 황산액에 잠시 담갔다가 중성 반응이 나타날 때까지 2 차 증류수로 세척한다. 마지막으로 메탄올 불꽃으로 잠시 가열한다.

실리콘 등과 같이 크롬 황산액 혹은 인산으로 용해되지 않거나 파괴되지 않은 오염 물질은 적절한 유기 용매를 사용하여 제거한다.

1.2.2 영점 조정

측정 장치는 수평 나사를 조절하여 수평이 유지되도록 한다. 장치에 링을 설치하고 액체 표면과 수평이 되는지 확인한다. 이를 위해 액체 표면을 거울과 같은 기능으로 사용할 수 있다. 링을 액체에 담그기 전에 장력계를 '0'으로 조정한다. 분동 혹은 물로 보정할 수 있다.

1.2.3 보정

(1) 분동을 사용하는 방법

질량을 알고 있는 분동(0.1 g ~ 1.0 g)을 링에 설치한다. 모든 기기의 수치(instrumental reading)에 곱해주어야 하는 보정계수 ϕ_a 는 다음과 같다.

$$\phi_a = \frac{\sigma_r}{\sigma_a} \quad , \quad \sigma_r = \frac{mg}{2b} (mN/m)$$

여기에서, m = 저울추(rider)의 질량(g)

g = 중력 가속도(해수면에서, 981 cm/s²)

b = 링의 평균 원주 길이(cm)

σ_a = 라이더를 링에 설치한 후 장력계 측정값

(2) 물을 사용하는 방법

순수한 물을 사용한 보정은 분동을 사용한 보정보다 간단하지만 계면활성제와 같은 미량의 불순물에 의해 물의 표면장력(예, 23 °C에서 72.3 mN/m)이 달라질 위험이 있다. 보정계수 ϕ_b 는 다음과 같으며 이때 측정 온도는 동일하여야 한다.

$$\phi_b = \frac{\sigma_o}{\sigma_g}$$

여기에서, σ_o = 문헌상 물의 표면장력(mN/m)

σ_g = 측정된 물의 표면장력(mN/m)

1.3 시험용액의 조제

시험용액은 증류수로 조제한다. 시험용액의 농도는 포화 용해도의 90 % 농도가 되도록 하며 이 농도가 1 g/L을 초과하는 경우, 1 g/L 농도의 시험용액을 시험에 사용한다. 측정에 방해가 되는 다른 물질에 의한 먼지 및 가스 오염을 막기 위해 보호 덮개를 사용한다.

1.4 시험조건

시험은 20 °C ± 0.5 °C에서 수행하도록 한다.

2. 시험방법

2.1 원리

본 시험은 액체의 표면에 닿아있는 등자(Stirrup)나 링(Ring)을 표면으로부터 분리하기 위해 수직으로 작용하는 힘을 측정하거나 표면과 평판이 맞닿아 생기는 막을 끌어당기기 위해 평판에 수직으로 작용하는 힘을 측정하는 방법이다. 본 시험법에 수록된 시험방법은 물질의 순도와 상관없이 대부분의 액상 시험물질에 적용할 수 있다. 시험물질의 물용해도, 구조, 가수분해 특성, 임계 미셀 형성 농도에 관한 자료는 본 시험에 유용한 정보를 제공할 수 있다. 자세한 시험방법은 표 1에 수록된 표준 시험법을 참조한다.

표 1. 시험방법 별 표준 시험법

시험방법	표준 시험법
평판 시험법(Plate method)	ISO 304-1985(주 3)
등자 시험법(Stirrup method)	ISO 304-1985(주 3)
링 시험법(Ring method)	ISO 304-1985(주 3)
OECD 링 시험법 (OECD harmonized ring method)	ISO 304-1985(주 3)
	DIN 53914(주 4)
	ASTM-D-1590(주 5)
	ASTM-D-1331(주 6)

2.2 시험절차

시험용액을 거품이 생기지 않도록 조심스럽게 측정 용기에 옮기고 옮긴 시간을 기록한다. 측정 용기를 시험 장치 테이블 위에 놓고 링이 시험용액 표면 아래로 잠길 때까지 측정 용기를 들어올린다. 그 후에 최대 힘에 도달할 때까지 링이 시험용액 표면에서 떨어지도록 약 0.5 cm/min 속도로 테이블 상단을 점차로 낮춘다. 힘은 장력계로 읽는다. 링과 닿아 있는 액체 층은 링과 분리되어서는 안 된다. 첫 번째 측정이 끝난 다음 일정한 표면장력 값에 도달할 때까지 측정을 반복한다.

2.3 시험상의 유의사항

시험물질의 물용해도가 1 mg/L 이하인 경우 표면장력 시험을 수행하지 않아도 된다. 링 시험법은 점도가 200 mPa · s 미만인 수용액에 적용할 수 있다.

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

표면장력을 계산하기 위해 먼저 장치에서 읽은 값(mN/m)에 보정 계수 ϕ_a 혹은

ϕ_b 를 곱한다. 이렇게 얻어진 수치는 대략적인 값이므로 보정을 해야 한다. Harkins 및 Jordan은 링의 크기, 액체의 밀도, 표면장력에 따른 보정계수를 경험적으로 산출해내었다(주 7). 각각의 측정값에 대해 Harkins-jordan 표로부터 보정계수를 결정하는 것은 번거로운 일이므로, 수용액에 적용할 수 있는 단순화된 수순을 적용해도 무방하다. 아래 표 2에서 보정된 표면장력을 선택한다. 이 표는 Harkins-jordan 보정에 기초하며 분동 보정이나 물 보정을 거친 측정값에 대한 보정 수치가 제시되어 있다. 물 및 수용액(밀도 $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$)을 대상으로 하는 표준 시험법 DIN 53914(주 4)의 표와 유사하고 평균 링 반경이 9.55 mm이고 링 와이어 반경이 0.185 mm인 통상적으로 사용하는 링을 사용한 시험에 적용된다. 보정 과정을 거치지 않은 경우, 다음 식에 따라 표면장력을 계산한다.

$$\sigma = \frac{f \times F}{4\pi R}$$

여기에서, F = 막이 깨지는 순간에 검력계에서 측정된 힘

R = 링의 반경

f = 보정계수(주 7, 주 8)

표 2. 표면장력 측정치의 보정 (수용액에 대해서만 적용 가능)

측정값 σ (mN/m)	보정값 σ (mN/m)	
	물 보정	질량 보정
20	18.1	16.9
22	20.1	18.7
24	22.1	20.6
26	24.1	22.4
28	26.1	24.3
30	28.1	26.2
32	30.1	28.1
34	32.1	29.9
36	34.1	31.8
38	36.1	33.7
40	38.2	35.6
42	40.3	37.6
44	42.3	39.5
46	44.4	41.4
48	46.5	43.4
50	48.6	45.3
52	50.7	47.3
54	52.8	49.3
56	54.9	51.2
58	57.0	53.2
60	59.1	55.2
62	61.3	57.2
64	63.4	59.2
66	65.5	61.2
68	67.7	63.2
70	69.9	65.2
72	72.0	67.2
74	-	69.2
76	-	71.2
78	-	73.2

$\sigma = 1 \text{ g/cm}^3$, $R = 9.55 \text{ mm}$ (평균 링 반경), $r = 0.185$ (링 와이어 반경)

2. 시험결과의 보고

결과보고서에는 다음과 같은 사항을 기재한다.

2.1 시험실시기관의 명칭 및 소재지

2.2 시험책임자 및 담당자 성명, 소속

2.3 시험개시일 및 종료일, 시험기간

2.4 시험물질 : (1) 화학물질의 명칭(일반명, 상품명 등 명기)

(2) 입수처, 입수일

(3) 순도 또는 불순물

2.5 시험결과 : (1) 시험방법

(2) 사용된 물 또는 용액의 종류

(3) 시험물질의 특성 및 불순물

(4) 측정결과 : 개별 측정값 및 산술평균, 보정 값의 평균

(5) 시험용액의 농도

(6) 시험 온도

(7) 시험용액의 사용 기간(시험용액을 조제하여 사용할 때까지의 소요 시간)

(8) 시험 용기에 시험용액을 옮긴 후 표면장력의 시간의존도에 관한 설명

(9) 결과 해석과 관련된 정보(불순물 및 물리적 상태 등)

- 주1) Pure Appl. Chem. (1976). 48, 511.
- 주2) Gaonkar and Neuman (1984). J. Colloid. Interface Sci. 98, 112.
- 주3) ISO 304 (1985)
- 주4) DIN 53914
- 주5) ASTM D 1590
- 주6) ASTM D 1331
- 주7) Harkins, W.D. and Jordan, H.F. (1930). J. Amer. Chem. Soc., 52, 1751.
- 주8) Fox, H.W., and Chrisman, C.H. (1952). J. Phys. Chem., 56, 284.

제12항 n-옥탄올/물 분배계수시험 : 고속 액체 크로마토그래피법

I. 개요

1. 목적

이 시험은 화학물질의 환경 중 거동을 예측하기 위해 n-옥탄올과 물 사이에 분배되는 정도를 측정하는데 목적이 있다. 고성능 액체 크로마토그래피법에 의한 측정범위는 대수치(log P_{ow})가 0 ~ 6 범위인 화학물질에 적용된다.

2. 정의

2.1 분배계수(P)

서로 섞이지 않는 두 용매에 녹아있는 화학물질의 평형 농도비. n-옥탄올/물 분배계수는 수포화 n-옥탄올과 n-옥탄올 포화수에서 화학물질의 평형농도 비율

$$P_{ow} = \frac{C_{n-octanol}}{C_{water}}$$

여기에서, $C_{n-octanol}$ = 수포화 n-옥탄올에서 화학물질의 농도

C_{water} = n-옥탄올 포화수에서 화학물질의 농도

2.2 분배계수는 단위가 없으며 일반적으로 \log_{10} 의 형태로 표현한다.

2.3. 표준물질

측정된 물질의 용량 인자 k와 P_{ow} (n-옥탄올/물 분배계수) 값을 연관시키기 위해서는 최소 6 개 지점을 포함하는 보정 그래프를 그려야 한다. 시험물질과 구조적으로 관련된 표준물질을 선택하며 표준물질의 log P_{ow} 값은 시험물질의 log P_{ow} 값을 포함하는 범위이어야 하며 한다. 최소 1 개의 표준물질의 P_{ow} 값은 시험 물질의 P_{ow} 값보다 크고 다른 표준물질의 P_{ow} 값은 시험물질의 P_{ow} 값보다 작아야 한다. 보정에 사용되는 표준물질의 log P_{ow} 값은 신뢰할만한 실험값이어야 한다. 예외적인 경우에는 외삽법을 사용한다. 단, 신뢰할 수 있는 실험 자료가 없

는 $\log P_{ow}$ 값이 4 이상인 시험물질에 대해서는 계산 값을 이용한다. 외삽법으로 구한 값을 사용하는 경우 한계 값을 인용해야 한다.

다양한 종류의 화학물질에 대한 방대한 범위의 $\log P_{ow}$ 값이 주 1과 주 2에 제시되어 있다. 구조적으로 관련 있는 화학물질의 분배계수 자료가 없는 경우 다른 표준물질로 얻은 보다 일반적인 보정 값을 사용할 수 있다. 권장 표준물질과 그 P_{ow} 값은 표 1과 같다. 이온화 물질의 경우 표 1에 제시된 수치를 비이온화 형태에 적용할 수 있다.

표 1. 권장 표준물질 및 그 $\log P_{ow}$ 값

	CAS 번호	표준 물질	$\log P_{ow}$	pK_a
1	78-93-3	2-Butanone (Methylethylketone)	0.3	
2	1122-54-9	4-Acetylpyridine	0.5	
3	62-53-3	Aniline	0.9	
4	103-84-4	Acetanilide	1.0	
5	100-51-6	Benzyl alcohol	1.1	
6	150-76-5	4-Methoxyphenol	1.3	$pK_a = 10.26$
7	122-59-8	Phenoxyacetic acid	1.4	$pK_{aa} = 3.12$
8	108-95-2	Phenol	1.5	$pK_a = 9.92$
9	51-28-5	2,4-Dinitrophenol	1.5	$pK_a = 3.96$
10	100-47-0	Benzonitrile	1.6	
11	140-29-4	Phenylacetoneitrile	1.6	
12	589-18-4	4-Methylbenzyl alcohol	1.6	
13	98-86-2	Acetophenone	1.7	
14	88-75-5	2-Nitrophenol	1.8	$pK_{aa} = 7.17$
15	121-92-6	3-Nitrobenzoic acid	1.8	$pK_a = 3.47$
16	106-47-8	4-Chloroaniline	1.8	$pK_a = 4.15$
17	98-95-3	Nitrobenzene	1.9	
18	104-54-1	Cinnamyl alcohol (Cinnamic alcohol)	1.9	
19	65-85-0	Benzoic acid	1.9	$pK_a = 4.19$
20	106-44-5	p-Cresol	1.9	$pK_a = 10.17$
21	140-10-3	Cinnamic acid	2.1	$pK_a = 3.89(cis)$ $pK_a = 4.44(trans)$
22	100-66-3	Anisole	2.1	
23	93-58-3	Methyl benzoate	2.1	
24	71-43-2	Benzene	2.1	
25	99-04-7	3-Methylbenzoic acid	2.4	$pK_a = 4.27$

26	106-48-9	4-Chlorophenol	2.4	$pK_a = 9.1$
27	79-01-6	Trichloroethylene	2.4	
28	1912-24-9	Atrazine	2.6	
29	93-89-0	Ethyl benzoate	2.6	
30	1194-65-6	2,6-Dichlorobenzonitrile	2.6	
31	535-80-8	3-Chlorobenzoic acid	2.7	$pK_a = 3.82$
32	108-88-3	Toluene	2.7	
33	90-15-3	1-Naphthol	2.7	$pK_a = 9.34$
34	608-27-5	2,3-Dichloroaniline	2.8	
35	108-90-7	Chlorobenzene	2.8	
36	1746-13-0	Allyl phenyl ether	2.9	
37	108-86-1	Bromobenzene	3.0	
38	100-41-4	Ethylbenzene	3.2	
39	119-61-9	Benzophenone	3.2	
40	92-69-3	4-Phenylphenol	3.2	$pK_a = 9.54$
41	89-83-8	Thymol	3.3	
42	106-46-7	1,4-Dichlorobenzene	3.4	
43	122-39-4	Diphenylamine	3.4	$pK_{aa} = 0.79$
44	91-20-3	Naphthalene	3.6	
45	93-99-2	Phenyl benzoate	3.6	
46	98-82-8	Isopropylbenzene	3.7	
47	88-06-2	2,4,6-Trichlorophenol	3.7	$pK_a = 6$
48	92-52-4	Biphenyl	4.0	
49	120-51-4	Benzyl benzoate	4.0	
50	88-85-7	2,4-Dinitro-6-sec-butylphenol	4.1	
51	120-82-1	1,2,4-Trichlorobenzene	4.2	
52	143-07-7	Dodecanoic acid	4.2	$pK_a = 5.3$
53	101-84-8	Diphenyl ether	4.2	
54	85-01-8	Phenanthrene	4.5	
55	104-51-8	n-Butylbenzene	4.6	
56	103-29-7	Dibenzyl	4.8	
57	3558-69-8	2,6-Diphenylpyridine	4.9	
58	206-44-0	Fluoranthene	5.1	
59	603-34-9	Triphenylamine	5.7	
60	50-29-3	DDT	6.5	

2.4 정도보증 및 정도관리

2.4.1 반복성

동일한 표준물질을 사용하여 동일한 조건에서 반복 측정하였을 때 $\log P_{ow}$ 값의 오차 범위는 ± 0.1 이내이어야 한다.

2.4.2 재현성

시험물질의 $\log k$ 와 $\log P_{ow}$ 값 사이의 상관계수 R 은 약 0.9로 이는 $\log P_{ow} \pm 0.5$ 의 옥탄올/물 분배계수에 해당한다. 연구실간의 비교 시험 결과, HPLC법을 사용하였을 때 진동 플라스크법으로 측정한 값의 ± 0.5 오차 범위 내에서 $\log P_{ow}$ 값을 얻을 수 있는 것으로 밝혀졌다(주 3). 다른 비교 자료는 주 4 ~ 주 8에 수록되어 있다. 구조적으로 유사한 표준물질을 이용한 상관관계 그래프가 가장 정확한 결과를 제시한다(주 9).

II. 시험

P_{ow} 는 화학물질의 환경 내 거동을 연구하는데 있어서 중요한 파라미터이다. 어류에서 비이온 화학물질의 P_{ow} 는 이들 물질의 생물농축과 밀접한 관계에 있는 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라, P_{ow} 는 토양과 퇴적물에서 흡착을 예측하는데 중요한 파라미터이며 광범위한 생물학적 영향을 예측하는 구조-활성 상관관계(QSAR, Quantitative Structure Activity Relationship)를 정립하는데 유용한 것으로 알려져 있다.

1. 시험의 준비

1.1 장치 및 기구

1.1.1 고속 액체 크로마토그래피(HPLC)

저진동 펌프(Low pulse pump) 및 적절한 검출 장치가 장착된 HPLC를 이용한다. UV 검출기(210 nm)나 RI 검출기는 다양한 화학물질에 사용될 수 있다. 정지상에 극성 원자단(Polar group)이 존재하는 경우, HPLC 컬럼 기능을 심각하게

손상시킬 수 있으므로 극성 원자단이 최소로 존재하게 한다(주 10). 상용화된 초미립자 역상 컬럼(Microparticulate reverse-phase packing) 혹은 이미 충전된 컬럼을 사용할 수 있다. 가드 컬럼은 주입 장치와 분석 컬럼 사이에 위치한다.

1.1.2 이동상

용출용매는 HPLC용 메탄올과 증류수 또는 탈이온수를 사용하여 조제하며 사용 전에 가스를 제거한다. 일정한 조성의 단일용매를 사용하여 분리한다(등용매 분리). 물 함유량이 최소 25 %가 되는 메탄올/물 혼합 용매를 사용한다. 1 mL/min 유속으로 한 시간 이내에 $\log P_{ow}$ 값이 6인 시험물질을 분리하기 위해서는 메탄올/물 혼합용매를 3 : 1(v/v) 비율로 사용하는 것이 적절하다. $\log P_{ow}$ 값이 6 이상인 물질의 경우, 이동상의 극성을 줄이거나 컬럼 길이를 줄여 시험물질의 용출시간(표준물질의 용출시간)을 단축시킨다.

시험물질과 표준물질은 검출이 가능할 만큼 충분한 농도로 이동상에 녹아야 한다. 첨가물은 컬럼 특성을 변질시킬 수 있기 때문에 예외적인 경우에서만 사용하며 시험물질과 표준물질의 머무름 시간에 영향을 미치지 않는지 확인해야 한다. 메탄올-물 혼합용매가 적절치 않은 경우 다른 유기 용매-물 혼합용매(예: 에탄올-물, 아세토니트릴-물, 혹은 이소프로필 알콜(2-프로파놀)을 사용할 수 있다.

시험물질이 이온화할 수 있는 물질인 경우 용출 용매의 pH가 중요하다. 용출 용매의 pH는 컬럼이 작동하는 pH 범위인 2 ~ 8 사이이어야 하며 완충액을 사용하는 것이 좋다. 일부 유기상 완충액 혼합용매를 사용하였을 때 발생될 수 있는 염 침전이나 컬럼 기능 저하 현상이 발생되지 않도록 주의하여야 한다. 알칼리성 이동상을 사용하는 경우 컬럼 기능이 빠르게 저하될 수 있으므로 pH 8 이상인 실리카 정지상을 이용하는 것은 바람직하지 않다.

1.1.3 용질

시험물질 및 표준물질은 크로마토그램에서 각 물질에 피크를 설정할 수 있을 정도로 충분히 순도가 높아야 한다. 시험이나 보정 목적으로 사용되는 물질은 가능한 한 이동상에 용해돼야 한다. 시험물질 및 표준물질을 이동상이 아닌 다른 용매에 녹인 경우 주입하기 전에 이동상으로 최종 희석을 한다.

1.2 시험조건

측정 중 시험온도 편차는 ± 1 °C를 유지해야 한다.

2. 시험방법

2.1 원리

역상 HPLC법은 실리카에 결합된 긴 탄화수소 사슬(예 : C8, C18 등)을 포함하는 고정상으로 채워진 분석용 컬럼을 이용한다. 컬럼에 주입된 시험물질은 이동상에 의해 컬럼을 따라 이동하면서 이동상 용매와 탄화수소 고정상 사이에서 분리된다. 탄화수소-물 분배계수 비율에 따라 수용성 화학물질이 먼저 분리되고 지용성 화학물질은 나중에 분리된다.

역상 HPLC법을 사용하여 $\log P_{ow}$ 범위가 0 ~ 6 사이인 분배계수를 추정할 수 있지만 예외적인 경우 변형된 이동상을 이용하여 $\log P_{ow}$ 범위가 6 ~ 10 사이인 분배계수도 추정할 수 있다(주 3). 이 방법은 강산, 강염기, 금속 화합물, 용출액과 반응하는 물질 혹은 계면활성제에는 적합하지 않다. 이온화하는 물질의 경우 그 물질의 비이온화 형태(유리 산 또는 유리 염기)에서 분배계수를 측정하며 유리 산의 경우는 유리 산의 pK_a 값 이하의 pH 값을 갖는 완충용액을, 유리 염기의 경우는 유리 염기의 pK_a 값 이상의 pH 값을 갖는 완충용액을 사용한다. 이온화하는 물질의 분배계수를 구하는 다른 시험 방법으로는 pH 측정법이 있다(주 11). 환경 유해성 분류 또는 환경 위해성 평가를 목적으로 $\log P_{ow}$ 값을 구하는 경우에는 일반적인 자연 환경에서의 pH 범위, 즉 5 ~ 9 사이의 pH 범위 내에서 시험을 실시해야 한다.

2.2 시험절차

2.2.1 분배계수 예비추정

필요한 경우 시험물질의 분리계수를 보정법(부록 1)을 사용하거나 순수한 용매에 대한 시험물질의 용해도 비율을 이용하여 추정할 수 있다.

2.2.2 불감시간(t_0 , dead time) 측정

불감시간 t_0 는 컬럼에 체류하지 않는 유기 화합물질(티오우레아(thiourea)나 포름아마이드(formamide) 등)을 이용하여 측정할 수 있다. 보다 정확한 불감시간은 머무름 시간 측정값이나 약 7 종류의 동족체(예, n-알킬메틸케톤(n-alkyl methyl ketones))를 사용하여 측정할 수 있다(주 12). 아래 식에서 절편 $(1 - A)t_0$ 과 기울기 A로부터 불감 시간 t_0 를 구할 수 있다.

$$t_R(n_C + 1) = A \cdot t_R(n_C) + (1 - A)t_0$$

여기에서, n_c = 탄소 원자 수

$$A = k(n_C + 1)/k(n_C)$$

2.2.3 회귀 방정식

시험물질의 예상 $\log P_{ow}$ 값과 유사한 $\log P_{ow}$ 값을 갖는 적절한 표준물질을 이용하여 $\log P_{ow}$ 에 대한 $\log k$ 의 상관 그래프를 그린다. 6 ~ 10 사이의 $\log P_{ow}$ 값을 갖는 표준물질을 동시해 주입하고 머무름 시간을 측정한다. 가능하면 검출 시스템에 연결된 기록 적분기(recording integrator)를 이용한다. 컬럼 기능의 변화를 설명할 수 있도록 정기적으로(최소 하루에 한번) 회귀 방정식을 구한다.

2.2.4 시험물질의 P_{ow} 측정

시험물질 최소량을 컬럼에 주입하고 머무름 시간을 2 회 반복 측정한다. 시험물질의 분배계수는 보정 그래프에 계산된 용량인자를 내삽하여 산출한다. 분배계수가 아주 낮거나 아주 높은 경우에는 외삽법을 사용하는데 이러한 경우 회귀선의 신뢰도 한계에 주의한다. 시험물질의 머무름 시간이 표준물질에서 얻은 머무름 시간을 벗어날 경우에 한계 값을 인용한다.

2.3 시험상의 유의사항

2.3.1 P_{ow} 값은 온도, pH 및 이온 세기에 따라 달라질 수 있으므로 P_{ow} 결과를 정확히 해석하기 위해서는 이러한 조건들을 명확히 밝혀야 한다. 새로운 OECD 지

참서 122(이온 물질에 대한 pH 측정법)에 따라 이온화될 수 있는 물질의 P_{ow} 값을 측정할 수 있지만(주 11) 일반적인 환경의 pH에서는 HPLC법을 이용하여 P_{ow} 값을 측정하는 것이 좋다.

2.3.2 시험물질의 해리상수, 구조식, 이동상에서의 용해도 및 가수분해 자료는 본 시험에 유용한 정보를 제공할 수 있다.

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

머무름 시간(Retention time)은 다음과 같이 용량인자 k 로 표현된다.

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

여기에서 t_R 은 시험물질의 머무름 시간이고 t_0 은 불감시간(Dead time), 즉 용매 분자가 컬럼을 통과하는데 소요되는 평균 시간이다. 정량분석은 필요하지 않고 머무름 시간만 측정하면 된다.

머무름 시간을 측정한 뒤 용량인자 k 를 결정하고 다음 방정식에 대입하여 시험 물질의 옥탄올/물 분배계수를 구한다.

$$\log P_{ow} = a + b \times \log k$$

위 방정식은 표준물질의 $\log k$ 값에 대한 $\log P_{ow}$ 값을 선형 회귀 분석하여 구할 수 있으며 여기에서 a 와 b 는 선형 회귀 계수이다.

불순물로 인해 피크 지정이 불확실하여 결과 해석이 어려울 수 있다. 분리되지 않은 띠(unresolved band)를 보이는 혼합물의 경우에는 $\log P_{ow}$ 값의 상한선 및 하한선과 각 $\log P_{ow}$ 피크의 면적(%)을 기록한다. 동족체 그룹인 혼합물의 경우에는 $\log P_{ow}$ 의 가중평균값을 기록하는데(주 13), 이는 P_{ow} 값과 이에 상응하는 피크 면적(%)으로부터 산출한다(주 14). 총 피크 면적의 5 % 이상에 해당하는 모든 피크는 가중 평균을 계산할 때 고려하여야 한다(주 15).

$$weighted\ average\ log P_{ow} = \frac{\sum_i (log P_{owi})(area \%_i)}{total\ peak\ area\ \%} = \frac{\sum_i (log P_{owi})(area \%_i)}{\sum_i area \%}$$

log P_{ow}의 가중 평균값은 화학물질 또는 동족체(즉, 알칸류)로 구성된 혼합물(즉, 탈유)에 대해서만 유효하다. 시험에 사용된 분석 검출기가 혼합물에 포함된 모든 물질에 대해 동일한 감도를 갖고 혼합물을 적절히 분리할 수 있는 경우에만 분석 결과는 의미를 갖는다.

2. 시험결과의 보고

결과보고서에는 다음과 같은 사항을 기재한다.

2.1 시험실시기관의 명칭 및 소재지

2.2 시험책임자 및 담당자 성명, 소속

2.3 시험개시일 및 종료일, 시험기간

2.4 시험물질 : (1) 화학물질의 명칭(일반명, 상품명 등 명기)

(2) 입수처, 입수일

(3) 순도 또는 불순물

2.5 시험결과 : (1) 분배계수를 추정한 경우 추정 값 및 추정에 사용된 방법 ; 계산 방법이 사용된 경우 전반적인 설명(데이터베이스 확인 및 fragment 선택에 대한 상세 설명)

(2) 시험물질 및 표준물질(순도, 구조식, CAS 번호)

(3) 장비 및 작동 조건에 대한 설명 : 분석 컬럼, 가드 컬럼

(4) 이동상, 검출 수단, 온도범위, pH

(5) 크로마토그램

(6) 불감 시간 및 측정법

(7) 보정에 사용된 표준물질에 대한 머무름 시간 데이터 및 log P_{ow} 문헌 값

- (8) 회귀선($\log k$ vs $\log P_{ow}$), 상관계수 및 신뢰구간
- (9) 시험물질에 대한 평균 retention data 및 $\log P_{ow}$ 값
- (10) 혼합물인 경우 지정된 분획의 크로마토그램
- (11) $\log P_{ow}$ 피크 넓이(%)에 관한 $\log P_{ow}$ 값
- (12) 회귀선을 사용한 계산
- (13) 적절한 경우, $\log P_{ow}$ 의 가중평균 계산 값

- 주1) C. Hansch and A. J. Leo. (1979). Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology. John Willey, New York.
- 주2) C. Hansch, chairman; A.J. Leo, dir. (1982). Log P and Parameter Database: A tool for the quantitative prediction of bioactivity - Available from Pomona College Medical Chemistry Project, Pomona College, Claremont, California 91711.
- 주3) C.V. Eadsforth. (1986). Application of Reverse H.P.L.C. for the Determination of Partition Coefficient. 17, 311.
- 주4) H. Ellgehausen, C. D'Hondt and R. Fuerer. (1981). Reversed-phase chromatography as a general method for determining octan-1-ol/water partition coefficients. *Pesticide Science* 12, 219.
- 주5) B. McDuffie. Estimation of Octanol Water Partition Coefficients for Organic Pollutants Using Reverse Phase High Pressure Liquid Chromatography. (1981). 10, 73.
- 주6) L.O. Renberg, S.G. Sundstroem and K. Sundh-Nygård. (1980) Partition coefficients of organic chemicals derived from reversed-phase thin-layer chromatography. Evaluation of methods and application on phosphate esters, polychlorinated paraffins and some PCB-substitutes. 9, 683.
- 주7) W.E. Hammers, G.J.Meurs and C.L. De-Ligny. (1982). Correlations between liquid chromatographic capacity ratio data on Lichrosorb RP-18 and partition coefficients in the octanol-water system. 247, 1.
- 주8) J.E. Haky and A.M. Young. (1984) Evaluation of a simple HPLC correlation method for the estimation of the octanol-water partition coefficients of organic compounds. 7, 675.
- 주9) S. Fujisawa and E. Masuhara. (1981). Determination of Partition Coefficients of Acrylates Methacrylates and Vinyl Monomers Using High Performance Liquid Chromatography. 15, 787.
- 주10) R. F. Rekker, H. M. de Kort. (1979). The hydrophobic fragmental constant: An extension to a 1000 data point set. - *Chim. Ther.* 14, 479.
- 주11) OECD Guideline for Testing of Chemicals - - Partition Coefficient (n-octanol/water): pH-metric Method for Ionisable Substances. Draft Guideline 122. November 2000.
- 주12) G.E. Berendsen, P.J. Schoenmakers, L. de Galan, G. Vigh, Z. Varga-Puchony, and J. Inczédy. (1980) On determination of hold-up time in reversed-phase liquid

chromatography. 3, 1669.

- 주13) OSPAR (1995). "Harmonised Offshore Chemicals Notification Format (HOCFN) 1995", Oslo and Paris Conventions for the Prevention of Marine Pollution Programmes and Measures Committee (PRAM), Annex 10, Oviedo, 20 - 24 February 1995.
- 주14) M. Thatcher, M. Robinson, L. R. Henriquez and C. C. Karman. (1999). An ser Guide for the Evaluation of Chemicals Used and Discharged Offshore, A CIN Revised CHARM III Report 1999. Version 1.0, 3. August.
- 주15) E. A. Vik, S. Bakke and K. Bansal. (1998). Partitioning of Chemicals. Important Factors in Exposure Assessment of Offshore Discharges..□Vol. 13, pp. 529-537.

부록 1. P_{ow} 계산법

I. 개요

간략한 P_{ow} 계산법을 소개한다. 좀더 자세한 내용은 주 1과 2를 참조한다. 계산된 P_{ow} 값은 다음에 사용된다.

- (1) 시험방법을 결정할 때 : $\log P_{ow}$ 값이 -2 ~ 4 사이인 경우 진동 플라스크법, 0 ~ 6 사이인 경우 HPLC법을 선택
- (2) HPLC법에 사용될 조건을 선택할 때(표준물질, 메탄올/물 비율)
- (3) 시험을 통해 얻은 측정값의 타당성을 검토할 때
- (4) 시험이 불가능한 경우 추정 값을 제공할 때

II. 원리

P_{ow} 계산법은 신뢰할만한 $\log P_{ow}$ 증가가 알려진 적절한 하부구조로 분자가 분절되는 이론에 근거한다. 분절값 및 분자 내의 상호작용에 대한 수정 인자를 합해, $\log P_{ow}$ 값을 구한다. 분절 상수 및 수정 인자는 주 1 ~ 6을 참고한다. 일부는 정기적으로 갱신된다(주 3).

III. 계산값에 대한 신뢰도

일반적으로 대상물질의 구조가 복잡할수록 계산법의 신뢰도는 감소한다. 분자량이 작고 1 개 혹은 2 개의 작용기를 갖는 분자의 경우, 다른 분절 방법으로 얻은 결과와 측정값 사이의 \log 값의 예상 편차는 0.1 ~ 0.3 사이이다. 오차 한계는 사용된 분절 상수의 신뢰성, 분자 내의 상호작용(즉, 수소 결합)을 감지할 수 있는 능력, 수정 항의 올바른 사용에 따라 달라진다. 이온화하는 화학물질의 경우, 전하와 이온화도를 고려해야 한다(주 10).

IV. Fujita-Hansch π 법

Fujita 등이 최초로 제안한 소수성 치환 상수(hydrophobic substituent constant) π 는 다음과 같이 정의된다(주 7).

$$\pi_X = \log P_{ow}(PhX) - \log P_{ow}(PhH)$$

여기서, PhX는 방향족 유도체고, PhH는 모화합물(parent substance)이다.

$$\begin{aligned}\pi Cl &= \log P_{ow}(C_8H_5Cl) - \log P_{ow}(C_6H_6) \\ &= 2.84 - 2.13 \\ &= 0.71\end{aligned}$$

π 법은 주로 방향족 물질에 적용한다. 다수의 치환기에 대한 π 값은 주 4와 주 5를 참고한다.

V. Rekker법

Rekker법을 사용하여(주 8) 다음과 같이 $\log P_{ow}$ 값을 계산한다.

$$\text{Log}P_{ow} = \sum_i a_i f_i + \sum_j (\text{interaction terms})$$

여기서, a_i 는 분자 내에서 발생하는 분절 빈도수이고, f_i 는 분절 $\log P_{ow}$ 증가 값이다. 소위 매직상수라고 불리는 상호작용 항은 하나의 상수 C_m 의 중복 적분으로 나타낸다. 다중 회귀 분석을 이용하여 825 개 화학물질에 대한 1,054 개의 P_{ow} 실험값을 구할 수 있다(주 6, 8). 상호작용 항은 따로 마련된 규칙에 따라 산출한다(주 6, 8, 9).

VI. Hansch-Leo법

Hansch-Leo법을 사용하여 다음과 같이 $\log P_{ow}$ 값을 계산한다(주 4).

$$\text{Log}P_{ow} = \sum_i a_i f_i + \sum_j b_j F_j b_j$$

여기서, f_i 는 분절 상수, F_j 는 수정 인자, a_i 와 b_j 는 각각의 발생 빈도이다. 원자 및 작용기의 분절 값 및 수정 항 F_j 의 목록은 시행착오를 겪어가며 P_{ow} 실험값으로부터 유도된 것이다. 수정 항은 몇몇 다른 분류들로 나누어진다고(주 1, 4). 모든 규칙과 수정 항을 고려하기 위해 소프트웨어 패키지가 개발되었다(주 3).

VII. 연계(Combined)법

복합 분자가 신뢰할만한 $\log P_{ow}$ 값을 표(주 3, 4)나 측정을 통해 얻을 수 있는 하부구조로 나뉜다면, 복합 분자의 $\log P_{ow}$ 값을 계산하는 것이 상당히 수월해진다. 이러한 분

절들(즉, 이중 환 화합물, 안트라퀴논, 아조벤젠)은 Hansch- π 값 혹은 Rekker나 Leo 분절 상수와 연계될 수 있다.

VIII. 주의

1. 계산법은 보정 인자를 고려해야만 할 때 일부 혹은 전체가 이온화되는 화합물질에만 적용한다.
2. 분자 내에 수소 결합이 존재한다고 추정되는 경우, 이에 상응하는 보정항(log 값은 약 +0.6 ~ +1.0)이 추가되어야 한다(주 1). 이러한 결합의 존재는 입체 모델이나 분광 자료를 통해 확인할 수 있다.
3. 대상물질이 몇 가지 호변 형태(tautomeric form)를 취하는 경우, 가장 대표적인 형태의 것을 계산 근거로 사용한다.
4. 분절 상수 목록 개정은 신중을 기해서 따른다.

IX. 계산 방법 참고문헌

- (1) W.J. Lyman, W.F. Reehl and D.H. Rosenblatt (ed.). Handbook of Chemical Property Estimation Methods, McGraw-Hill, New York (1982).
- (2) W.J. Dunn, J.H. Block and R.S. Pearlman (ed.). Partition Coefficient, Determination and Estimation, Pergamon Press, Elmsford (New York) and Oxford (1986).
- (3) Pomona College, Medicinal Chemistry Project, Claremont, California 91711, USA, Log P Database and Med. Chem. Software (Program CLOGP-3).
- (4) C. Hansch and A.J. Leo. Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, John Wiley, New York (1979).
- (5) Leo, C. Hansch and D. Elkins. (1971) Partition coefficients and their uses., 71, 525 (1971).
- (6) R. F. Rekker, H. M. de Kort. The hydrophobic fragmental constant: An extension to a 1000 data point set. *Eur. J. Med. Chem.*, - Chim. Ther. 14, 479 (1979)
- (7) Toshio Fujita, Junkichi Iwasa & Corwin Hansch . A New Substituent Constant, , Derived from Partition Coefficients. *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 5175 (1964)
- (8) R.F. Rekker. The Hydrophobic Fragmental Constant, Pharmacochemistry Library, Vol. 1, Elsevier, New York (1977).
- (9) C.V. Eadsforth and P. Moser. (1983). Assessment of Reverse Phase Chromatographic

Methods for Determining Partition Coefficients. 12, 1459.

- (10) R.A. Scherrer. ACS - Symposium Series 255, p. 225, American Chemical Society, Washington, D.C. (1984).

제13항 n-옥탄올/물 분배계수시험 : 완속교반법

I. 개요

1. 목적

이 시험은 화학물질의 환경 중 거동을 예측하기 위해 화학물질이 n-옥탄올과 물 사이에 분배되는 정도를 측정하는데 목적이 있다. 완속교반법에 의한 측정범위는 분배계수의 대수치(log P_{ow})가 5 ~ 8.2 사이의 강한 소수성 화학물질에 적용된다.

2. 정의

2.1 분배계수(P)

서로 섞이지 않는 두 용매에 녹아있는 화학물질의 평형 농도비. n-옥탄올/물 분배계수(P_{ow})는 수포화 n-옥탄올과 n-옥탄올 포화수에서 화학물질의 평형농도 비율

$$P_{ow} = \frac{C_{n-octanol}}{C_{water}}$$

여기에서, $C_{n-octanol}$ = 수포화 n-옥탄올에서 화학물질의 농도

C_{water} = n-옥탄올 포화수에서 화학물질의 농도

2.2 분배계수는 단위가 없으며 일반적으로 \log_{10} 의 형태로 표현한다. P_{ow} 값은 온도에 따라 달라지므로 측정온도를 함께 표시한다.

II. 시험

P_{ow} 는 화학물질의 환경 내 거동을 예측하고 환경 위해성을 평가하는데 있어서 중요한 파라미터이다. 어류에서 비활성 유기물질의 P_{ow} 는 이들 물질의 생물농축과 밀접한 관계에 있는 것으로 알려져 있다. 또한 P_{ow} 는 토양과 퇴적물에서 화학물질의 흡착 뿐 아니라 어류 독성과 관련되는 것으로 알려져 있다(주 1).

1. 시험의 준비

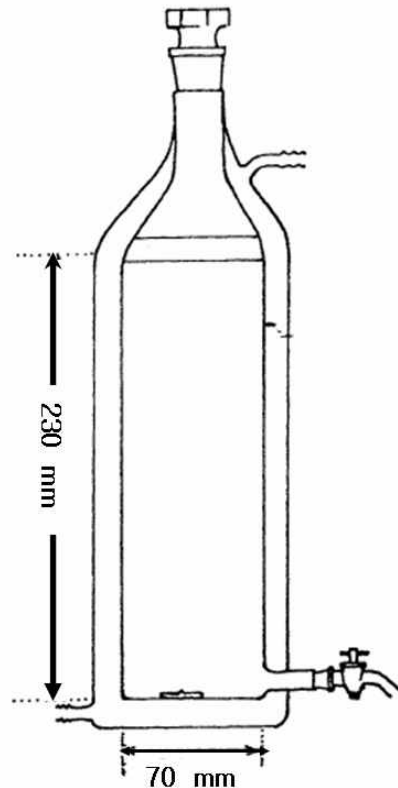
1.1 장치 및 기구

1.1.1 자석 교반기 및 테플론 코팅된 자석 교반 막대

1.1.2 분석 장치

1.1.3 바닥에 마개가 있는 교반 용기

시험물질의 예상 $\log P_{ow}$ 값과 검출한계에 따라 시험물질의 추출 및 분석에 필요한 충분한 시료량이 확보될 수 있도록 1 L 이상의 동일한 기하학적 구조를 가진 용기를 사용한다. <그림>에 1 L 용량의 유리 교반 용기의 모식도가 제시되어 있다. 다른 크기의 교반 용기를 사용할 때도 동일한 비율이 유지되어야 한다.



<그림> 완속교반 시험용 유리자켓 시험용기의 예

예상 최소 소요량, 검출한계, 예상 $\log P_{ow}$ 및 수용해도는 <부록>에 제시되어 있다. 이는 n-옥탄올과 물에 대한 용해도 비율과 $\log P_{ow}$ 값의 상관관계에 기초한 것이다(주 2).

$$\log P_{ow} = 0.88 \log SR + 0.41$$

$$\text{여기에서, } SR(\text{Solubility Ratio}) = \frac{S_{oct}}{S_w} (\text{몰 농도})$$

$$S_{oct} = \text{n-옥탄올에 대한 용해도(몰 농도)}$$

$$S_w = \text{물에 대한 용해도(몰 농도)}$$

<부록>에 제시된 식에 따라 계산한 수용해도를 최초 추정 값으로 간주한다. 사용자가 임의로 소수성과 용해도간의 상관성을 보다 잘 나타내는 관계식을 사용하여 물용해도를 추정할 수 있다. 고체 시험물질의 경우 용해도를 예측할 때 녹는점을 포함하는 것이 좋다. 변형된 관계식을 사용할 경우 옥탄올에 대한 용해도 계산식이 타당하다는 것을 확인하여야 한다.

1.1.4 항온장치

완속 교반 시에 항온을 유지할 수 있는 장치

1.1.5 시험용기

시험용기 표면에 시험물질의 흡착을 최소화할 수 있는 불활성 재질의 용기

1.2 용매의 조제 및 시험물질용액의 조제

1.2.1 n-옥탄올

시판되는 최고 순도(99 % 이상)의 n-옥탄올을 사용한다. n-옥탄올은 산, 염기 및 물로 추출하고 건조시키거나 증류하는 방법으로 정제한다.

1.2.2 물

유리나 석영재질의 증류장치로 증류한 물이나 정화 장치를 거친 물 또는 HPLC 급 물을 사용한다. 증류된 물은 0.22 μm 필터로 여과한 뒤 사용하며 바탕실험을 수행하여 시험물질을 방해할 수 있는 불순물이 존재하는지 여부를 확인해야 한다. 유리섬유 필터를 사용하는 경우에는 400 °C에서 최소한 3 시간 이상 구워서 사용한다.

1.2.3. 정제한 n-옥탄올과 물을 충분히 큰 시험용기에 넣고 평형상태에 도달

하도록 2 일 동안 완속 교반하여 시험 전에 두 상이 상호 포화되도록 한다.

1.2.4 시험물질용액 제조

적절한 시험물질 농도를 선정하여 수포화 n-옥탄올에 시험물질을 녹인다. 시험물질의 농도는 각각의 상에서 용해도의 70 %(최대 0.1 M)를 넘지 않도록 한다(주 3).

예상 $\log P_{ow}$ 값이 5를 넘는 경우 n-옥탄올 용액에 부유하는 고체 시험물질이 없어야 하며 다음의 과정에 따라 시험용액을 조제한다.

- (1) 수포화 n-옥탄올에 시험물질을 녹인다.
- (2) 고체 시험물질이 가라앉도록 충분한 시간동안 방치하면서 시험물질의 농도를 모니터링 한다.
- (3) 시험물질의 농도가 안정된 값에 도달하면 적당량의 n-옥탄올로 희석한다.
- (4) 희석된 시험물질용액의 농도를 측정하고 측정값이 희석치와 동일하면 완속 교반 시험을 수행한다.

1.3 시험 및 측정조건의 설정

1.3.1 시험조건

1.3.1.1 n-옥탄올/물 최적 부피비 산정

다음의 사항을 고려하여 물과 n-옥탄올의 부피를 산정한다.

- (1) n-옥탄올과 물에서의 정량 한계
- (2) 수층 시료의 예비 농축 인자
- (3) n-옥탄올/물에서 채취한 시료의 부피
- (4) 예상 농도

1.3.1.2 최소 3 개의 독립된 완속 교반 시험을 수행하여 각각의 시험용기에서 P_{ow} 값을 측정한다.

1.3.1.3 완속 교반 시스템에서 n-옥탄올 층으로부터 시료를 채취할 때 층이 교란되지 않도록 충분한 두께(> 0.5 cm)가 되도록 n-옥탄올의 부피를 선택한다.

1.3.1.4 일반적으로 $\log P_{ow}$ 값이 4.5 이상인 화합물을 1 L 용기를 사용하여 측정할

경우 n-옥탄올 20 mL ~ 50 mL에 물 950 mL ~ 980 mL 비율로 시험을 수행한다.

1.3.1.5 시험온도는 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 유지해야 한다.

1.3.1.6 시험장치가 햇빛에 노출되지 않도록 암실에서 시험을 수행하거나 알루미늄 호일로 시험용기를 감싼다.

1.3.1.7 시험은 가능하면 먼지가 없는 환경에서 수행한다.

1.3.2 측정조건

1.3.2.1 분석 방법

적절한 분석법을 이용하여 시험물질을 분석한다. 시험물질에 대한 선택한 분석법의 정량한계가 설정되어야 한다. 정량한계는 신호대잡음비(Signal/Noise ratio)가 10 인 수층 및 n-옥탄올층의 농도로 한다. 수포화 n-옥탄올과 n-옥탄올 포화수에서 시험물질의 농도가 정량한계 이상임을 입증하여야 한다.

1.3.2.3 log P_{ow} 값 추정

여러 가지 프로그램이나 전문가의 판단을 통해 log P_{ow} 예상 값을 산출할 수 있다. 시판되는 log P_{ow} 값 산정 소프트웨어 프로그램^(주4)이 많다(예 : Clog P ^(주5), KOWWIN^(주6), ProLogP^(주7) 및 ACD log P ^(주8) 등).

log P_{ow} 값 추정 방법에 대한 자세한 내용은 주 9 ~ 주 11를 참고한다.

1.3.2.4 평형 시간 결정

n-옥탄올/물 혼합액이 평형에 도달할 때까지 교반한다. 평형에 도달하는데 소요되는 시간을 산정하기 위해 완속 교반을 하면서 수층과 옥탄올층에서 주기적으로(최소 5 시간 주기로) 시료를 채취하여 측정하는 예비시험을 수행한다. n-옥탄올/물 농도비 대비 시간 (4 개 지점)의 회귀식이 유의수준 0.05에서 기울기가 거의 “0”인 경우 평형에 도달한 것으로 본다. 최소 평형 시간은 시료를 채취하기 하루 전이다. 일반적으로 log P_{ow} 측정값이 5 미만인 물질의 경우 2 일 ~ 3 일 동안 채취하며 시험물질이 소수성일수록 평형에 도달하는 시간이 길어진다. 단일 용기에서 반복적으로 시료를 채취하여 평형 시간을 결정한다.

1.3.2.5 추출 및 예비 농축/희석

소수성 시험물질의 경우 수층에서의 농도가 낮으므로 분석 전에 수층에서 채취한 시료를 유기용매로 추출하고 추출물을 예비 농축하는 과정이 필요하다. 이와 동일한 이유로 최종 공시험 액의 농도를 줄일 필요가 있다. 따라서 고순도 용매를 사용한다. 시험 전에 유리용기를 용매로 세척하거나 고온에서 굽는 등의 방식으로 세척함으로써 상호 오염을 막을 수 있다.

$\log P_{ow}$ 예상 값이 6 보다 큰 시험물질은 바탕실험을 통해 바탕 값을 보정해야 하며 분석물이 다른 시료로 이월(carry-over)되지 않도록 주의해야 한다. 또한 수층 시료를 추출하고 농축하는 동안 손실이 발생할 수 있으므로 회수율 보정용 대체 표준물질(surrogate standard)을 사용한다. 정확한 회수율 보정을 위해서는 시험물질과 유사하거나 동일한 특성을 지닌 대체 표준물질을 사용한다. 시험물질을 동위원소(예 : 과중수소 또는 ^{13}C)로 표지하거나 하는데 동위원소 표지가 불가능한 경우 시험물질과 물리 화학적 특성이 유사한 대체 표준물질을 사용한다. 수층을 액-액 추출하는 과정에서 에멀전이 생길 수 있는데 이때 소금을 첨가하고 하룻밤 동안 방치하면 이러한 현상을 줄일 수 있다.

필요한 경우 n-옥탄올층에서 추출한 시료를 적절한 용매로 희석하여 분석한다. 회수율 실험에서 편차가 큰 경우(상대표준편차 > 10 %) 대체 표준물질을 사용하여 회수율 보정을 한다.

2. 시험방법

2.1 원리

일정한 온도에서 시험계에 사용된 모든 요소(물, 옥탄올, 시험물질) 사이에 평형이 이루어지면 두 층에 녹아있는 시험물질의 농도를 측정하여 분배계수를 결정한다. $\log P_{ow}$ 예측 값이 5 이상인 소수성 화학물질의 분배계수는 완속교반법으로 측정한다. 플라스크 진동법(제1항 분배계수시험)은 수층에 존재하는 옥탄올 방울에서 미세방울이 생성되어 수층의 시험물질 농도가 과다 측정되는 결과를 초래하므로 P_{ow} 값이 4 미만인 시험물질에 한하여 적용하여야 한다. 완속교반법을 사용

할 경우 n-옥탄올 미세방울 생성을 줄일 수 있고 교반으로 인해 두 층 사이의 교환이 가속화된다.

완속교반법으로 n-옥탄올/물 분배계수를 측정하기 위해서는 시험물질에 관한 다음과 같은 정보를 확보하여야 한다.

- (1) 구조식
- (2) 물 및 n-옥탄올에서 시험물질의 농도 측정에 적합한 분석법
- (3) 이온화할 수 있는 물질의 경우
- (4) 물용해도
- (5) 비생물적 가수분해
- (6) 생물학적 분해성
- (7) 증기압

2.2 시험절차

2.2.1 시험용기를 n-옥탄올 포화수로 채우고 설정한 시험온도에 도달할 때까지 충분한 시간동안 방치한다.

2.2.2 시험용기에 설정한 양의 시험용액(수포화 n-옥탄올에 용해시킨 시험물질 용액)을 가한다. 이때 두 상의 난류 혼합이 발생하지 않도록 주의해야 한다. 피펫으로 수표면에 가까운 시험용기 벽면을 따라 n-옥탄올을 가하면 n-옥탄올이 유리 벽면을 따라 흘러 수층 위에 막을 형성한다. 시험용기에 직접 n-옥탄올을 가해서는 안 되며 n-옥탄올 방울이 수층에 직접 떨어지지 않도록 해야 한다.

2.2.3 교반을 시작하고 서서히 교반속도를 높인다. 교반 모터의 조절이 불가능하면 변압기를 사용한다. 수층과 n-옥탄올층 경계에서 0.5 cm ~ 2.5 cm 깊이에서 와류가 일어나도록 교반 속도를 조절한다. 와류의 깊이가 2.5 cm를 초과하면 교반 속도를 줄여야 한다. 그렇지 않으면 수층에 존재하는 작은 n-옥탄올 방울에서 미세방울이 생성되어 수층에 존재하는 시험물질의 농도가 과대평가될 수 있다. 링 시험 유효성 연구(ring test validation study) 결과에 따르면 n-옥탄올 미세방울의 생

성을 저해하면서 빠른 속도로 평형에 도달하도록 하기 위해서는 최대 와류 깊이를 2.5 cm로 조절하는 것이 적절하다(주 13).

2.2.4 시료 채취 및 처리

시료를 채취하기 전에 교반을 중지하여 액체의 움직임이 정지되도록 한다. 시료 채취 후에는 다시 위에서 설명한 방식으로 서서히 교반 속도를 높인다.

2.2.4.1 수층 시료의 채취

수층은 반응 용기 바닥에 있는 잠금 꼭지에서 시료를 채취한다. 잠금 꼭지 내의 물은 교반되지 않아 평형상태가 아니므로 일정량(<그림>에 주어진 용기의 경우 약 5 mL) 버리고 시료를 채취한다. 채취한 수층 시료의 양을 기록한다. 질량수지(Mass balance)를 설정할 때는 버려지는 수층에 함유된 시험물질의 양을 고려해야 한다. 수층은 분별 깔대기를 통해 천천히 흘려보냄으로써 증발을 최소화하고 수층과 n-옥탄올층에 교란이 일어나지 않도록 한다.

2.2.4.2 n-옥탄올층 시료의 채취

100 μ L 유리금속 주사기를 사용하여 n-옥탄올층에서 소량(약 100 μ L)을 분취하여 n-옥탄올층 시료로 한다. n-옥탄올층 시료는 희석하여 분석하므로 소량의 시료로도 충분하다. 시료 채취 시 경계층이 교란되지 않도록 주의하며 채취한 시료의 양을 기록한다.

2.3 시험상의 유의사항

2.3.1 불순물이 존재할 경우 시험물질의 활동계수에 영향을 줄 수 있으므로 시판되는 고순도의 시험물질을 사용한다.

2.3.2 본 시험법은 해리하거나 결합하지 않으며 계면활성이 크지 않은 순수한 물질 및 그 혼합물의 n-옥탄올/물 분배계수 측정에 적용할 수 있다. 혼합물의 경우 측정된 n-옥탄올/물 분배계수는 혼합물의 화학적 조성 및 수층에서의 전해질 조성에 따라 달라질 수 있다.

2.3.3 유기산, 페놀, 유기염기 및 유기금속과 같이 해리성 물질은 물과 n-옥탄올에서 다중 평형을 이루므로 이들 물질의 n-옥탄올/물 분배계수는 전해진 조성에 따라

달라진다(주 12, 13). 따라서 시험 중에 pH와 전해질 조성을 조절해야 하며 이를 기록해 두어야 한다. 측정된 분배비율은 전문가의 판단에 따라 평가한다. 해리상수 값을 이용하여 적절한 pH 값을 선택하고 각각의 이온화 상태에서의 분배계수를 측정한다. 유기금속 화합물을 시험할 경우에는 비착화(Non-complexing) 완충용액을 사용해야 한다(주 13). 현존하는 수용액 화학(착물화상수, 해리 상수)에 관한 지식을 고려하여 대한 기존 정보를 고려하여 수층에서 시험물질의 화학종이 규명되도록 시험조건을 선택한다. 바탕 전해질(Background electrolyte)을 사용하여 모든 시험에서 이온 강도가 동일하도록 한다.

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

최소 3 개의 독립된 완속 교반 시험을 수행하고 각각 P_{ow} 값을 측정한다.

1.1 평형 달성에 대한 설명

각각의 시료를 채취 할 때마다, n-옥탄올/수층의 시험물질 농도비를 로그값으로 환산하여($\log C_o/C_w$) $\log C_o/C_w$ vs 시간 그래프를 만들어, 화학 평형 도달 여부를 확인한다. 최소 4 개의 연속 지점에서 유의수준 0.05에서 기울기가 “0”에 도달하면 시험물질이 n-옥탄올에 완전히 용해되어 평형에 도달하였음을 의미한다.

1.2 $\log P_{ow}$ 값 계산

$\log C_o/C_w$ vs 시간 그래프 가운데 평형에 도달한 영역에서 분산치의 역을 가중하여 $\log C_o/C_w$ 의 가중 평균값을 구한다.

1.3 $\log P_{ow}$ 평균값 계산

$\log P_{ow}$ 평균값은 개별 실험 단위에서 각각의 분산치로 가중된 결과의 평균값으로 한다. 계산 방식은 아래와 같다.

$$\log P_{ow,AV} = \left(\sum w_i \times \log P_{ow,i} \right) \times \left(\sum w_i \right)^{-1}$$

여기에서, $\log P_{ow,i}$ = 각 실험 장치 i 의 $\log P_{ow}$ 값

$\log P_{ow,AV}$ = 각 $\log P_{ow}$ 값의 가중 평균

$w_i = \text{var}((\log P_{ow,i})^{-1})$, $\log P_{ow,i}$ 의 가변도의 역

1.4 $\log P_{ow}$ 평균값에 대한 오차는 각 실험 단위에서 평형 구간에서 측정한 $\log C_o/C_w$ 값의 재현성으로 볼 수 있다. 이는 $\log P_{ow,AV}$ 가중표준편차($\sigma_{\log P_{ow,AV}}$)로 표현되며 $\log P_{ow,AV}$ 값과 관련된 오차 값이다. 가중가변도($\text{var}_{\log P_{ow,AV}}$)로부터 가중표준편차를 구하는 식은 다음과 같다.

$$\text{var}_{\log P_{ow,AV}} = (\sum w_i \times (\log P_{ow,i} - \log P_{ow,AV})^2) \times (\sum w_i \times (n-1))^{-1}$$

$$\sigma_{\log P_{ow,AV}} = (\text{var}_{\log P_{ow,AV}})^{0.5}$$

여기에서, n = 실험 단위의 수

2. 시험결과의 보고

결과보고서에는 다음과 같은 사항을 기재한다.

2.1 시험실시기관의 명칭 및 소재지

2.2 시험책임자 및 담당자 성명, 소속

2.3 시험개시일 및 종료일, 시험기간

2.4 시험물질 : (1) 일반명, 화학명, CAS 번호, 구조식(방사성 동위원소 표지 물질을 사용할 경우 표지 위치 표시) 및 물리화학적 성질

(2) 시험물질의 순도

(3) 표지 물질을 사용할 경우 표지 순도 및 몰 활성도

(4) $\log P_{ow}$ 의 일차 추정 값 및 추정방법

2.5 시험조건 : (1) 시험수행 날짜

(2) 시험온도

(3) 시험 개시 시 n-옥탄올층과 수층의 부피

- (4) n-옥탄올층과 수층에서 채취한 시료의 부피
- (5) 시험용기에 남아있는 n-옥탄올층과 수층의 부피
- (6) 시험용기 및 교반조건에 대한 설명(교반 막대의 기하학적 구조, 와류 깊이(mm), 교반 속도)
- (7) 분석방법 및 검출한계, 정량한계
- (8) 추출방법 및 예비농축/희석인자
- (9) 시료 채취 횟수
- (10) 수층의 pH 및 사용된 완충용액
- (11) 반복횟수

2.6 시험결과 : (1) 분석방법의 재현성 및 감도

- (2) n-옥탄올층 및 수층에서 시간별 시험물질 농도
- (3) 질량균형(Mass balance)에 대한 입증
- (4) 시험 중의 온도 및 그 표준편차
- (5) 시간 대비 농도의 회귀식
- (6) $\log P_{ow}$ 평균값 및 표준오차
- (7) 결과에 대한 논의 및 해석
- (8) 대표적인 분석용 기초 자료 계산 예시(모든 기초 자료는 GLP규정에 따라 보관되어야 함). 여기에는 대표 대체물질의 회수, 보정에 사용된 level수(보정곡선의 상관계수 기준과 함께) 및 QA/QC 결과를 포함해야 함
- (9) 가능한 경우 분석 절차에 대한 검증 보고서(참고문헌 표기)

- 주1) Boethling R.S., Mackay D. (eds.) (2000). Handbook of property estimation methods for chemicals. Lewis Publishers Boca Raton, FL, USA.
- 주2) Pinsuwan, S., Li, A. and Yalkowsky, S.H. (1995). Correlation of octanol/water solubility ratios and partition coefficients, J. Chem. Eng. Data., 40: 623-626.
- 주3) De Bruijn JHM, Busser F, Seinen W, Hermens J. (1989). Determination of octanol/water partition coefficients with the 'slow-stirring' method. Environ. Toxicol. Chem. 8: 499-512.
- 주4) 본 정보는 사용자 편의를 위해서만 제공된다. 동일한 결과를 얻을 수 있다는 것이 입증된다면, 기타 상응하는 컴퓨터 프로그램을 사용한다.
- 주5) Leo A, Weininger D. (1989). Medchem Software Manual. Daylight Chemical Information Systems, Irvine, CA.
- 주6) Meylan W. (1993). SRC-LOGKOW for Windows. SRC, Syracuse, N.Y.
- 주7) Compudrug L. (1992). ProLogP. Compudrug, Ltd, Budapest.
- 주8) ACD. ACD logP; Advanced Chemistry Development: Toronto, Ontario M5H 3V9, Canada, 2001.
- 주9) Lyman WJ. (1990). Octanol/water partition coefficient. In Lyman WJ, Reehl WF, Rosenblatt DH, eds, Handbook of chemical property estimation, American Chemical Society, Washington, D.C.
- 주10) Rekker RF, de Kort HM. (1979). The hydrophobic fragmental constant: An extension to a 1000 data point set. Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther. 14: 479-488.
- 주11) Jübermann O. (1958). Houben-Weyl, ed, Methoden der Organischen Chemie, 386-390.
- 주12) Schwarzenbach RP, Gschwend PM, Imboden DM. (1993). Environmental Organic Chemistry. Wiley, New York, NY.
- 주13) Arnold CG, Widenhaupt A, David MM, Müller SR, Haderlein SB, Schwarzenbach RP. (1997). Aqueous speciation and 1-octanol-water partitioning of tributyl- and triphenyltin: effect of pH and ion composition. Environ. Sci. Technol. 31: 2596-2602.

<부록>

수용액 다양한 $\log P_{ow}$ 값을 갖는 물질의 검출에 필요한 최소 물 부피 산정표

1. 가정:

1.1 개별 시료 최대 부피 = 전체 부피의 10 %

1.2 시험 물질 농도 = $0.7 \times$ 각 상에서의 용해도 (저농도인 경우 더 많은 부피 필요)

1.3 검출 한계 산정에 사용되는 부피 = 100 mL

1.4 $\log P_{ow}$ vs $\log S_w$ 및 $\log P_{ow}$ vs SR (S_{oct}/S_w)는 시험 물질의 상관성 제시에 유용

S _w 추정			
$\log P_{ow}$	계산식	$\log S_w$	S _w (mg/L)
4	(-)0.922* $\log P_{ow}$ + 4.184	0.496	3.133E + 00
4.5		0.035	1.084E + 00
5		-0.426	3.750E - 01
5.5		-0.887	1.297E - 01
6		-1.348	4.487E - 02
6.5		-1.809	1.552E - 03
7		-2.270	5.370E - 03
7.5		-2.731	1.858E - 0.
8		-3.192	6.427E - 04

S _{oct} 추정		
$\log P_{ow}$	계산식	S _{oct} (mg/L)
4	$\log P_{ow} = 0.88 \log SR + 0.41$	3.763E + 04
4.5	$\log P_{ow} = 0.88 \log SR + 0.42$	4.816E + 04
5	$\log P_{ow} = 0.88 \log SR + 0.43$	6.165E + 04
5.5	$\log P_{ow} = 0.88 \log SR + 0.44$	7.890E + 04
6	$\log P_{ow} = 0.88 \log SR + 0.45$	1.010E + 05
6.5	$\log P_{ow} = 0.88 \log SR + 0.46$	1.293E + 05
7	$\log P_{ow} = 0.88 \log SR + 0.47$	1.654E + 05
7.5	$\log P_{ow} = 0.88 \log SR + 0.48$	2.117E + 05
8	$\log P_{ow} = 0.88 \log SR + 0.49$	2.710E + 05

시험물질 총질량 (mg)	Mass _{oct} /Mass _{water}	Mass _{H2O} (mg)	Conc _{H2O} (mg/L)	Mass _{oct} (mg)	Conc _{oct} (mg/L)
1319	526	2.5017	2.6333	1.317	26.333
1686	1664	1.0027	1.0660	1.685	33.709
2158	5263	0.4099	0.4315	2.157	43.149
2762	16644	0.1659	0.1747	2.762	55.230
3535	52632	0.0672	0.0707	3.535	70.691
4524	166436	0.0272	0.0286	4.524	90.480
5790	526316	0.0110	0.0116	5.790	115.807
7411	1664357	0.0045	0.0047	7.411	148.223
9486	5263158	0.0018	0.0019	9.486	189.713

부피계산

각 검출한계 농도에서 수층에 필요한 최소 부피

log K _{ow}	LOD (μg/L)→	0.001	0.01	0.10	1.00	10
4		0.04	0.38	3.80	38	380
4.5		0.09	0.94	9.38	94	938
5		0.23	2.32	23.18	232	2318
5.5		0.57	5.73	57.26	573	5726
6		1.41	14.15	141	1415	14146
6.5		3.50	34.95	350	3495	34950
7		8.64	86.35	864	8635	86351
7.5		21.33	213	2113	21335	213346
8		52.71	527	5271	52711	527111
LOD 검출에 필요한 부피 (L)	0.1					

수층 총 부피의 10 % 미만을 표시(1 L 평형용기)
수층 총 부피의 10 % 미만을 표시(2 L 평형용기)
수층 총 부피의 10 % 미만을 표시(5 L 평형용기)
수층 총 부피의 10 % 미만을 표시(10 L 평형용기)
10 L 평형용기의 10 % 초과

물용해도 및 Log P_{ow}별 산정 부피 개요

각 검출한계 농도에서 수층에 필요한 최소 부피 (mL)

log P _{ow}	S _w (mg/L)	LOD (μg/L)→	0.001	0.01	0.10	1.00	10
4	10		0.01	0.12	1.19	11.90	118.99
	5		0.02	0.24	2.38	23.80	237.97
	3		0.04	0.40	3.97	39.66	396.62
	1		0.12	1.19	11.90	118.99	1189.86
4.5	5		0.02	0.20	2.03	20.34	203.37
	2		0.05	0.51	5.08	50.84	508.42
	1		0.10	1.02	10.17	101.68	1016.83
	0.5		0.20	2.03	20.34	203.37	2033.67
5	1		0.09	0.87	8.69	86.90	869.01
	0.5		0.17	1.74	17.38	173.80	1738.02
	0.375		0.23	2.32	23.18	231.75	2317.53
	0.2		0.43	4.35	43.45	434.51	4345.05
5.5	0.4		0.19	1.86	18.57	185.68	1856.79
	0.2		0.37	3.71	37.14	371.36	3713.59
	0.1		0.74	7.43	74.27	742.72	7427.17
	0.05		1.49	14.85	148.54	1485.43	14854.35
6	0.1		0.63	6.35	63.48	634.80	6347.95
	0.05		1.27	12.70	126.96	1269.59	12695.91
	0.025		2.54	25.39	253.92	2539.18	25391.82
	0.0125		5.08	50.78	507.84	5078.36	50783.64
6.5	0.025		2.17	21.70	217.02	2170.25	21702.46
	0.0125		4.34	43.40	434.05	4340.49	43404.93
	0.006		9.04	90.43	904.27	9042.69	90426.93
	0.003		18.09	180.85	1808.54	18085.39	180853.86
7	0.006		7.73	77.29	772.89	7728.85	77288.50
	0.003		15.46	154.58	1545.77	15457.70	154577.01
	0.0015		23.19	231.87	2318.66	23186.55	231865.51
	0.001		46.37	463.73	4637.31	46373.10	463731.03
7.5	0.002		19.82	198.18	1981.77	19817.73	198177.33
	0.001		39.64	396.35	3963.55	39635.47	396354.66
	0.0005		79.27	792.71	7927.09	79270.93	792709.32
	0.00025		158.54	1585.42	15854.19	158541.86	1585418.63
8	0.001		33.88	338.77	3387.68	33876.77	338767.72
	0.0005		67.75	677.54	6775.35	67753.54	677535.44
	0.00025		135.51	1355.07	13550.71	135507.09	1355070.89
	0.000125		271.01	2710.14	27101.42	271014.18	2710141.77
LOD 검출에 필요한 부피 (L) 0.1							

제14항 인화점시험

I. 개요

1. 목적

이 시험의 목적은 발화원으로 증기를 점화시킬 수 있는 액체물질의 인화점을 알아보기 위함이다.

2. 정의 및 단위

2.1 인화점

101.325 kPa의 압력과 개별시험법에서 기술하고 있는 조건 하에서 시험용기 중 인화성 증기 또는 기체 혼합물이 액체로부터 기체로 되는 최저온도

2.2 인화점 단위

인화점의 단위로 °C를 이용하며, 다음의 식을 이용하여 구한다.

$$T_0 = T - 273.15$$

여기에서, T_0 = 인화점 섭씨온도(°C)

T = 인화점 절대온도(K)

또한, 다음 식을 이용하여 101.3 kPa의 표준 대기압으로 보정된 인화점 T_c 를 구한다.

$$T_c = T_0 + 0.25(101.3-p)$$

여기에서, T_c : 표준 대기압(101.3 kPa)에서의 인화점 (°C)

T_0 : 주변 대기압에서의 인화점 (°C)

p : 주변 대기압 (kPa)

(※ 주의 ; 이 계산식은 98.0 kPa ~ 104.7 kPa의 압력 범위 내에서만 정확히 보정된다)

II. 시험

1. 시험의 준비

각 개별시험법(평형법 또는 비평형법)에서 사용되는 시험장치를 이용하여 시험물

질을 넣는다. 안전을 위하여 독성물질 또는 고에너지물질의 경우 소량(약 2 cm³ 정도)만을 사용하도록 한다. 가능한 한 시험장치는 통풍이 되지 않으며 평평하고 흔들림이 없는 안전한 곳에 설치하여야 한다.

2. 시험방법

2.1 원리

시험물질을 시험용기에 넣고 개별시험법에서 요구하는 시험온도까지 냉각 또는 가열한다. 다음으로 시험온도에서 시험물질에 불이 붙는지를 알아보기 위하여 점화를 시도한다.

2.2 평형법

ISO 1516 (-30 °C ~ 80 °C), ISO 3680 (-30 °C ~ 300 °C), ISO 1523 (-30 °C ~ 110 °C), ISO 3679 (-30 °C ~ 300 °C) 및 KS M ISO 1523_2008 (-30 °C ~ 110 °C)을 참조한다.

2.3 비평형법

2.3.1 Abel 기구

BS 2000 part 170, French Standard NF M07-011, French Standard NF T66-009 및 KS M ISO 13736_2003 (-30 °C ~ 70 °C)을 참조한다.

2.3.2 Abel-Pensky 기구

EN 57, DIN 51755 part 1 (5 °C ~ 65 °C), DIN 51755 part 2 (-30 °C ~ 5 °C), French Standard NF M07-036을 참조한다.

2.3.3 Tag 기구

ASTM D 56, KS M2010 (93 °C 이하)을 참조한다.

2.3.4 Pensky-Martens 기구

ISO 2719 (40 °C 이상), EN 11, DIN 51758(-30 °C ~ 65 °C), ASTM D 93, BS 2000-34, French Standard NF M07-019 및 KS M ISO 2719_2003(40 °C 이상)을

참조한다.

※ 주의사항:

- (1) 2.3의 비평형법을 이용하여 얻어진 인화점이 $0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $21\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이라면 동일한 기구를 이용한 평형법으로 시험할 수도 있다.
- (2) 통지용으로 사용할 때에는 한 가지 시험방법 만을 사용한다.
- (3) 용매에 든 점성물질(페인트, 점착제 및 유사물질)의 인화점을 확인하는 경우, 아래의 시험법 중 한가지의 기구와 시험법을 이용한다.
(ISO 3679, ISO 3680, ISO 1523, DIN 53213 part 1을 참조한다.)

III. 시험결과 및 보고

1. 시험결과의 보고

시험결과를 보고할 때는 아래의 내용이 포함되어야 한다.

1.1 시험기관의 명칭 및 소재지

1.2 시험책임자 및 담당자 성명

1.3 시험 일자 및 조건

(1) 시험수행일자

(2) 시험일자의 온도, 습도 및 대기압력

1.4 시험물질

(1) 정확한 물질 규격 (식별 정보와 불순물 정보)

(2) 입수처, 입수일

1.5 사용한 방법의 방법편차

1.6 시험결과

(1) 측정 결과 (인화점)

(2) 기타 시험과정에서 관찰되었거나 결과해석과 관련 있는 특기사항

제15항 인화성시험

I. 개요

1. 목적

이 시험의 목적은 물질의 가연성에 대한 정보와 폭발성에 대한 예비 정보를 수집하는 데 있다. 이 시험방법은 분말, 입자, 반죽형 물질에만 적용할 수 있다. 매우 빠르게 연소되거나 연소가 특별히 위험하게 일어나는 물질을 단순히 점화가 될 수 있는 물질들과 구분하기 위해 연소 속도가 특정 한계치를 넘는 물질들은 인화도가 높은 것으로 간주하여 인화성 물질로 분류한다. 고온발광이 금속 분말로 유전되는 경우 화재를 진화하기 어렵기 때문에 특히 위험할 수 있다. 지정한 시간 안에 물질 전체가 고온발광 된다면 금속 분말의 인화성이 높은 것으로 간주된다.

2. 정의 및 단위

연소시간은 시간, 분, 초단위로 표시하되 최소단위를 초로 한다.

II. 시험

1. 시험방법

1.1 원리

시험물질을 중간이 끊어지지 않은 띠 형태 또는 250 mm 길이의 분말 트레인으로 만들어 기체 불꽃으로 인화시킨 후 특정한 두 지점 사이에서 연소가 트레인을 따라 진행하는 시간을 측정함으로써 연소속도를 결정한다. 본 실험에 앞서 예비시험을 수행함으로써 불꽃이나 연기가 생기는지를 알아본다. 또한 예비실험에서 지정한 시간에 트레인이 200 mm 이상 유전되면 연소속도를 결정하는 본 시험을 실시한다.

1.2 예비 시험

비가연성이고 공극이 없으며 열전도율이 낮은 판위에 시험물질을 중간이 끊어지

지 않은 때 모양이나 길이 250 mm, 폭 20 mm, 높이 10 mm의 분말 트레이인으로 만든다. 가스버너(최소 직경 5 mm)를 이용하여 분말이 점화되거나 또는 최대 2 분간(금속 분말 또는 금속합금의 경우는 5 분) 분말 트레이인의 한쪽에 고온 불꽃(최소온도 1,000 ℃, 주)를 댄다. 만일 시험물질이 4 분(금속 분말은 40 분) 이내에 점화되고 200 mm 이상의 길이가 연소되거나 연기를 내며 타 들어가지 않으면 인화성이 높지 않은 것으로 간주하고 더 이상 시험을 수행하지 않아도 되지만 주어진 시간(4 분 또는 금속분말의 경우 40 분) 내에 200 mm 이상이 연소 되면 본 실험을 수행한다.

1.3 본 시험

1.3.1 시험의 준비

분말이나 과립형 물질을 (<그림>)에 도시된 길이 250 mm, 내부에 높이 10 mm, 외부폭 20 mm의 단면 삼각형 형태의 주형에 헐겁게 채워넣는다. 주형의 상판 덮개를 덮은 후 주형을 2 cm 높이에서 단단한 표면으로 세 번 떨어뜨린다. 주형의 상판덮개를 제거한 후 비가연성이고 공극이 없으며 열전도율이 낮은 기판을 주형의 상단에 놓고 기구를 뒤집은 후 주형은 제거한다. 반죽형 물질은 비연소성의 공극이 없으며 열전도율이 낮은 기판위에 약 1 cm² 단면적을 가진 길이 250 mm의 로프 형태로 만들어 놓는다.

1.3.2 시험

흡후드내에 시료를 준비한다. 연기가 실험실내로 유입되지 않도록 흡후드의 공기 속도를 충분히 조절하고 시험 중에는 일정하게 유지되도록 한다. 장치 주변에 통풍 차폐막을 설치한다.

작은 불꽃이나 최소 1,000 ℃의 뜨거운 열선을 이용하여 시료의 한쪽 끝에 점화한다. 시료가 80 mm 정도까지 연소하면, 그때부터 100 mm 길이가 연소될 때까지의 연소율을 측정한다. 매번 차갑고 깨끗한 판을 이용하여 시험을 6 회 반복하되 양성결과 (연소속도가 최대한계를 초과)를 얻으면 시험을 중단하여도 된다.

1.4 시험상의 유의사항

습기에 민감한 물질이라면, 용기에서 꺼낸 직후에 가급적 빨리 시험을 해야 한다.

1.5 시험결과

- 예비 시험에서 얻은 연소 시간
- 6 회 반복의 본 시험을 통해 얻은 가장 짧은 연소 시간

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리 및 계산

본 시험 절차에 따라 수행한 분말, 과립형, 반죽형 물질의 경우 100 mm 길이만큼 전달되는 연소 시간이 45 초 이내인 경우 높은 인화성물질로 간주한다.

금속이나 금속 합금 분말의 경우에는 10 분 안에 인화되어 불꽃이 생기고 연소 불꽃이 전체 시료로 퍼져나가면 높은 인화성물질로 간주한다.

2. 시험결과의 보고

결과보고서에는 다음과 같은 사항을 기재한다.

2.1 시험기관의 명칭 및 소재지

2.2 시험책임자 및 담당자 성명

2.3 시험일자 및 조건

(1) 시험수행일자

(2) 시험일자의 온도, 습도 및 대기압력

2.4 시험물질

(1) 일반명, 화학명, CAS 번호, 구조식 및 관련 물리화학적 성질

(2) 시험 물질 순도, 불순물 함량

(3) 시험 물질의 특성 및 수분함량 등 물리적 상태

2.5 시험조건

(1) 사용한 시험 시스템

(2) 시험물질 처리 : 반복 수, 시험물질 처리 방법 등

(3) 시험기간 중 시험계획서 또는 시험조건의 이탈 내용

2.6 시험결과

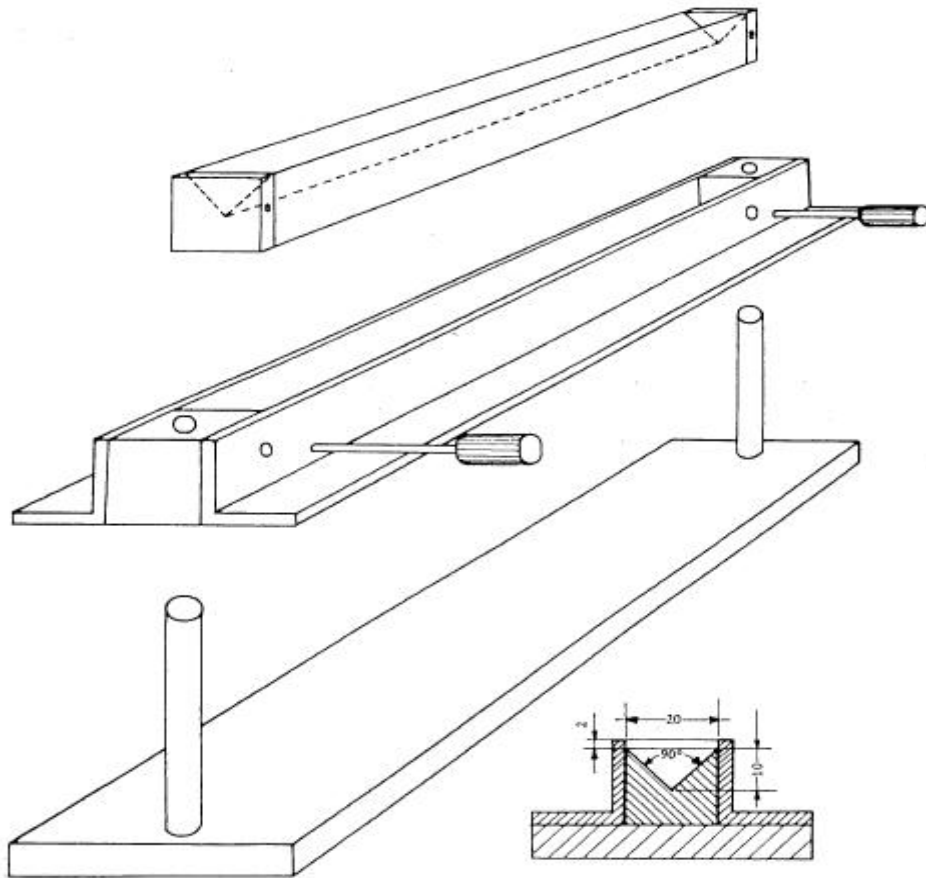
(1) 예비 시험 및 본 시험 측정값(모든 측정값은 GLP 자료보관실에 보관되어야 함)

(2) 결과 해석

(3) 결과와 관련된 특기사항 논의

- 주) United Nations (ed). (2008). Manual of Tests and Criteria, Part III : Classification Procedures, Test Methods and Criteria relating to Class 3, Class 4, Division 5.1 and Class 9.

별첨



주형길이 : 250 mm
소재 : 알루미늄

<그림> 시료준비에 필요한 주형과 부속품 그림(모든 치수는 밀리미터 단위임)

제16항 폭발성시험

I. 개요

1. 목적

이 시험의 목적은 불꽃(열감도)이나 충격, 마찰(기계적 자극 감도)로 고체나 반죽형 물질이 폭발 위험이 있는지, 액상 물질에 충격이나 화염이 가해질 때 폭발 위험이 있는지 알아보기 위함이다.

이 방법은 다음 세 부분으로 되어 있다.

- (a) 열감도 시험
- (b) 충격에 대한 기계적 감도 시험
- (c) 마찰에 대한 기계적 감도 시험

이 방법은 통상의 자극으로 폭발이 시작될 수 있는지에 대한 데이터를 제공해주며, 물질이 모든 조건에서 폭발하는지를 알아보는 시험은 아니다. 이 방법은 물질이 지침 상의 특정 조건에서 폭발위험(열감도 및 기계적 감도)이 있는지 알아보는 데 적합하며 국제적으로 많이 사용되며 의미 있는 결과를 제공하는 여러 형태의 기구를 기준으로 하였으나 이 방법이 결정적인 것은 아니다. 국제적으로 인지되고 있으며 특정 지정된 기구와 적절히 상관성이 제시될 수 있는 결과를 제공할 수 있으면 다른 기구를 사용할 수도 있다.

물질의 화학적 구조에 있어서 반응성이 큰 작용기가 없고 열역학적 정보(형성열 또는 분해열)가 잘 알려져 있어서 확실히 기체나 열을 발생시키면서 빠르게 분해될 가능성이 전혀 없을 것으로 예상되는 물질의 경우(즉, 물질의 폭발위험성이 전혀 없을 것으로 추정되는 경우)에는 이 시험을 수행하지 않아도 된다.

2. 정의

2.1 폭발물질

특정 기구에서 불꽃의 영향을 받거나, 충격에 민감하거나 또는 마찰의 영향으로 물질이 터지는 물질. (혹은 다른 기구에서 1,3-디니트로벤젠보다 기계적으로 민감

한 물질)

2.2 대조물질

충격 및 마찰 시험법을 수행할 때는 0.5 mm 체를 통과하는 결정형 1,3-디니트로벤젠을 대조물질로 사용한다. 두 번째 충격 및 마찰 시험을 수행할 때는 대조물질로서 퍼히드록-1,3,5-트리니트로-1,3,5-트리아진(RDX, hexogen, cyclonite, CAS 121-82-4)을 액상 시클로헥사논에서 재결정화 하고 250 μm 체에 습식통과 시킨 후 150 μm 체에 걸린 고체를 $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4 시간)에서 건조한다.

II. 시험

1. 시험방법

1.1 원리

세 가지 감도 시험에 안전한 조건을 구축하려면 예비시험이 필요하다.

1.1.1 취급안전 시험

안전상의 이유로 본 시험에 들어가기 전에 아주소량의 시료(약 10 mg)를 가스 불꽃 없이 가열하여, 편리한 기구를 사용하여 충격을 가하거나, 모루에 대고 망치로 마찰을 주거나 마찰기계를 사용하여 마찰을 준다. 이렇게 하는 것은 특히 열감도 시험의 경우 물질이 폭발하여 시험자가 상해를 입는 일이 없도록 주의하기 위해서이다.

1.1.2 열감도

구멍의 직경이 다른 오리피스로 막은 강철 튜브에 물질을 넣어둔 상태에서 강한 열에서 물질이 폭발하는지 알아본다.

1.1.3 기계적 감도 (충격)

특정 높이에서 떨어뜨렸을 때 특정 물질에 충격을 준 상태에서 폭발하는지 알아본다.

1.1.4 기계적 감도 (마찰)

특정 조건에서 일정한 하중과 관련 작동으로 고체나 반죽형 물질을 표준 표면 사이에서 마찰시킬 때 폭발하는지 알아본다.

1.2 방법

1.2.1 열감도 (불꽃의 영향)

1.2.1.1 기구

재사용 가능한 밀폐 장치가 장착된 일회용 강철 튜브(그림 1)를 가열 및 보호 장치에 장착한다. 각 튜브는 철판으로 형을 갖춘 것이어야 하며(부록) 내경은 24 mm, 길이 75 mm, 벽두께 0.5 mm로 한다. 튜브의 개구부는 플랜지로 이음매 되어 오리피스판을 조립해 닫을 수 있게 한다. 이 부분은 중앙에 구멍이 있고 장전콜러(threaded collar)와 너트로 된 스크류 조인트로 조일 수 있는 내압 오리피스 판으로 되어 있다. 너트와 장전콜러 부분은 크롬-망간 강으로 되어(부록) 800 °C에서도 불꽃이 일지 않는 것으로 한다. 오리피스 판은 두께 6 mm, 내열성 강으로(부록) 개구부 직경에 사용할 수 있는 것으로 한다.

1.2.1.2 시험조건

일반적으로 물질은 받은 상태로 시험하지만, 경우에 따라(프레스, 캐스트, 압착된 경우) 분쇄한 후 시험을 해야 할 수도 있다. 고체인 경우, 2 단계 건식 절차로 각 시험에 사용하는 물질의 질량을 잰다. 질량을 측정한 튜브에 물질을 9 cm³ 채우고 튜브 단면을 80 N의 힘으로 막는다. 안전상 이유 및 건식의 물리적 형태로 인해 압력을 주었을 때 변형이 우려된다면 다른 방법으로 채워 넣어도 된다(예, 물질이 마찰에 매우 민감하다면 다져 넣는 방식은 적합하지 않다). 물질을 압착하는 것이 가능하다면 내용물을 더 채워 넣고 튜브 상부에서 55 mm까지 찰 때까지 눌러 넣는다. 55 mm까지 채워 넣은 물질의 양을 조사하고 80 N의 힘으로 두 번 더 채워 넣는다. 그런 후 눌러서 물질을 채우거나 필요 시 상부에서 15 mm만 남기고 떨어낸다. 처음 양의 1/3부터 시작하여 두 번째 건식 시험을 시작한다. 80 N의 힘으로 튜브 상단에서 15 mm 높이까지 물질을 두 번 더 채워 넣는다. 필요하다면 더 채워 넣거나 떨어낸다. 두 번째 건식 시험에서 알아본 고체의 양을 각 시험에 사용한다. 채워 넣는 양은 세 번 모두 같게 하고, 힘의 크기와는 관계없이 각 9 cm³로 눌러준다(스페이스 링을 사용하면 편리하다). 젤이 빈

공간을 형성하지 않도록 주의하면서 액체와 젤을 60 mm 튜브 높이까지 채운다. 장전콜러를 아래쪽부터 튜브로 밀어주어 오리피스 판을 집어넣고 몰리브덴 디설파이드 계 윤활제를 약간 발라 준 후 너트를 조인다. 물질이 플랜지와 판, 나사에 묻어있지 않도록 해야 한다.

압력 조절장치(60 mbar ~ 70 mbar)가 장착된 산업용 실린더로 프로판을 공급하면서 매니폴드로 네 개의 버너를 연결해 골고루 가열한다(버너의 불꽃을 육안으로 볼 수 있게 한다). 그림 1과 같이 버너는 시험 챔버 주변에 놓는다. 네 개의 버너는 분당 3.2 리터의 프로판을 소모한다. 다른 연료용 가스와 버너를 사용할 수도 있으나 가열 속도는 그림 3을 따라야 한다. 어떤 기구이든, 그림 3의 디부틸 프탈레이트를 넣은 튜브를 이용해 가열 속도를 주기적으로 점검한다.

1.2.1.3 시험 수행

튜브가 분리될 때까지 최대 5 분간 튜브를 가열하여 시험을 한다. 튜브가 3 조각 ~ 4 조각으로 갈라지면 폭발성이 있는 것이다(경우에 따라 그림 2처럼 얇은 금속 스트립으로 이어진 경우도 있다). 나뉘는 금속 조각 수가 이보다 적거나 나뉘지 않는다면 폭발성이 없는 것이다.

6.0 mm 직경의 오리피스 판으로 첫 번째 시험을 세 번 시험하여 폭발이 일어나지 않으면, 2.0 mm 직경의 오리피스 판으로 두 번째 시험을 세 번 수행한다. 시험 중 폭발하면 더 이상 시험을 진행하지 않는다.

1.2.1.4 평가

위 두 시험 중 한 가지라도 폭발하면 시험 결과는 반응이 있는 것으로 간주한다.

1.2.2 기계적 감도(충격)

1.2.2.1 기구(그림 4)

보통의 낙하해머 장치의 필수 부분은 기판이 있는 주철벽돌, 모루, 컬럼, 가이드, 낙하용 추, 방출 장치, 견본 홀더이다. 철제 모루 100 mm(직경) x 70 mm(높이)를 캐스트 기판 450 mm(길이) x 450 mm(폭) x 60 mm(높이)이 있는 강철 벽돌 230 mm(길이) x 250 mm(폭) x 200 mm(높이)의 상단에 조여 준다. 이음매가 없는 강철 튜브로 된 칼럼을 강철벽돌 뒤쪽에 나사로 고정된 홀더에 고정한다. 네

개의 스크류가 기구를 단단한 콘크리트 벽돌 60 x 60 x 60 cm에 고정해 주고 있으며 가이드 레일은 수직으로 되어 추가 자유낙하 할 수 있게 되어 있다. 5 kg 및 10 kg 강철 추를 사용한다. 각 추가 충돌하는 헤드 부분은 강철(HRC 60 ~ HRC 63)로 되어 있으며 최소 직경은 25 mm이다.

두 개의 동축 강철 실린더로 된 충격 장치로 시험 견본을 에워싼다(하나는 위쪽, 다른 하나는 할로우 실린더 가이드 링). 강철 실린더는 직경 10(-0.003, -0.005) mm, 높이 10 mm로 표면은 광택을 내고, 가장자리는 둥글게 처리하였으며(곡률 반경 0.5 mm), 경도는 HRC 58 ~ HRC 65이다. 할로우 실린더는 외경 16 mm, 보링 10(+0.005, +0.010) mm, 높이 13 mm이다. 충격 장치는 중간 크기 강철 모루로 조립하고 (직경 26 mm, 높이 26 mm), 가운데 구멍을 내어 연기가 빠져나갈 수 있게 한다.

1.2.2.2 시험조건

견본 부피는 40 mm³로 하거나, 다른 기구의 부피에 맞게 한다. 고체 물질은 건조한 상태에서 시험하며 다음과 같이 준비한다.

- (1) 분말 물질은 체로 거른다 (체 크기 0.5 mm); 체를 통과한 물질만 시험에 사용한다.
- (2) 압축, 캐스트나 기타 압착된 물질은 작게 조각내어 체로 거른다. 체는 0.5 mm ~ 1 mm 직경으로, 원 물질을 대표할 수 있어야 한다. 반죽 상태 물질은 가능하면 건조상태로 시험하고, 어떤 경우이든 희석액은 최대한 없애야 한다. 액상 물질은 강철 실린더의 상단과 하단 간 1 mm의 공간을 두고 시험한다.

1.2.2.3 시험

10 kg 추를 0.40 m (40 J) 높이에서 떨어뜨리는 시험을 여섯 번 반복한다. 40 J, 6 회 시험 중 폭발하면, 5 kg 추로 0.15 m (7.5 J)에서 떨어뜨리는 시험을 여섯 번 반복한다. 다른 기구의 경우, 기존 절차를 이용해 견본을 선택한 대조물질과 비교해 본다(예, 업-앤-다운법).

1.2.2.4 평가

특정 충격 기구로 위 시험 중 한 번이라도 폭발하거나(불꽃이 나는 경우나 이에 준하는 반응이 일어난 경우), 다른 충격 시험에서는 1,3 - 디니트로벤젠이나 RDX

보다 감도가 큰 경우에는 견본이 시험 반응이 일어난 것으로 간주한다.

1.2.3 기계적 감도 (마찰)

1.2.3.1 기구 (그림 5)

마찰 기구는 마찰 장치에 장착된 주찰 기관으로 구성되어 있다. 이 장치가 도자기 썰기(Porcelain peg)와 이동식 도자기 판(Porcelain plate)에 고정되어 있다. 도자기 판은 두 개의 가이드가 있는 수레에 고정되어 있다. 수레는 도자기 판이 앞뒤로 10 mm 움직일 수 있게 연결막대, 전기 캠, 기어로 전기모터에 연결되어 있다. 도자기 썰기에는 120 N 이나 360 N의 힘을 줄 수 있다.

평판 도자기 판은 도자기 재질(강도 $9\ \mu\text{m} \sim 32\ \mu\text{m}$)로서 25 mm(길이) x 25 mm(폭) x 5 mm(높이) 크기이다. 실린더 형 도자기 썰기도 흰색 도자기 재질로 길이 15 mm, 직경 10 mm, 원형, 표면의 곡률은 10 mm이다.

1.2.3.2 시험조건

견본의 부피는 $40\ \text{mm}^3$ 로 하거나 다른 기구의 경우, 거기에 맞는 부피로 한다. 고체 물질은 건조한 상태에서 시험하며 다음과 같이 준비한다.

- (1) 분말 물질은 체로 거른다(체 크기 0.5 mm). 체를 통과한 물질만 시험에 사용한다.
- (2) 압축, 캐스트나 기타 압착된 물질은 작게 조각내어 체로 거른다. 0.5 mm ~ 1.0 mm 직경의 체가 사용된 것은 원래물질에 대한 대표성이 있어야 한다. 반죽 상태 물질은 가능하면 건조 상태로 시험하고, 건조 상태로 만들 수 없는 경우에는 반죽에서 희석액은 최대한 없애고 두께 0.5 mm, 폭 2 mm, 길이 10 mm의 막으로 미리 만들어 둔다.

1.2.3.3 시험

도자기 썰기를 시험 견본에 올리고 하중을 준다. 시험 시, 도자기 판의 스폰지 마크가 움직이는 방향과 수직이 되도록 한다. 썰기가 견본에서 떨어지지 않게 주의하고, 썰기 아래쪽에 물질이 충분하도록 하며, 판이 썰기 아래쪽에서 정확하게 움직이게 한다. 반죽형 물질의 경우, 0.5 mm 두께의 게이지(2 mm x 10 mm 슬롯)를 사용해 물질을 판에 올려준다. 도자기 판을 도자기 썰기 아래쪽에서 0.44 초의 시간 동안 앞뒤로 10 mm 움직여 준다. 판과 썰기의 각 표면은 한 번

만 사용한다. 각 썰기의 양쪽 끝을 두 번 시험하고 판의 양쪽 표면은 세 번 시험한다.

360 N의 하중을 주어 6 회 시험한다. 이 6 회 시험 중 원하는 결과가 나오면, 120 N의 하중으로 6 회 더 시험한다. 다른 기구의 경우, 기존 절차를 이용해 견본을 선택한 대조물질과 비교해 본다(예, 업-앤-다운법).

1.2.3.4 평가

특정 마찰 기구로 위 시험 중 한 번이라도 폭발하거나(불꽃이 나는 경우나 이에 준하는 반응이 일어난 경우), 다른 마찰 시험의 경우라면 이에 준하는 결과가 나온 경우 견본에 시험 반응이 일어난 것으로 간주한다.

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

열, 충격, 감도 시험에서 양성결과가 나온 경우에는 물질이 폭발위험이 있는 것으로 간주한다.

2. 결과해석 및 평가

시험 보고서에는 실수, 비정상적인 상황, 특별한 사항 등 모든 내용을 기재해야 한다. 어떠한 결과도 보고서에 실지 않았다면, 그에 대한 설명과 함께 다른 대체 및 보충 시험 결과를 기재한다. 비정상적인 결과를 설명할 수 있는 경우 이외에는, 실제 값을 받아들이고 이에 따라 물질을 분류해야 한다.

3. 시험결과의 보고

시험결과를 보고할 때는 아래의 내용이 포함되어야 한다.

3.1 시험기관의 명칭 및 소재지

3.2 시험책임자 및 담당자 성명

3.3 시험개시일 및 종료일, 시험기간

3.4 시험조건

(1) 시험 물질의 식별 정보, 조성, 순도, 수분함량 등

(2) 건본의 물리적 형태, 분쇄, 파쇄, 체에 거르는 작업 여부

3.5 시험결과

(1) 열감도 시험 중 관찰 결과(예, 건본 질량, 조각 수 등)

(2) 기계적 감도 시험 중 관찰 결과(예, 상당량의 연기, 예상되지 않은 상태의 연기 또는 분해, 화염, 불꽃, 보고 내용, 타닥거리는 소리 등)

(3) 각 시험 결과, 다른 기구를 사용한 경우, 과학적 증거 이외 특정 기구를 사용했을 때 나온 결과와의 상관관계

(4) 올바른 결과 해석을 위해 필요한 유사 산물 시험을 위한 참조 자료 등의 유용한 정보

(5) 결과 해석에 필요한 추가적 특기 사항

별 첨

열감도 시험 재료규격(DIN 1623) 예시

- (1) 튜브 : 재료규격 No 1.0336.505 g
- (2) 오리피스 판 : 재료규격 No 1.4873
- (3) 장전콜러(threaded collar) 및 너트 : 재료규격 No 1.3817

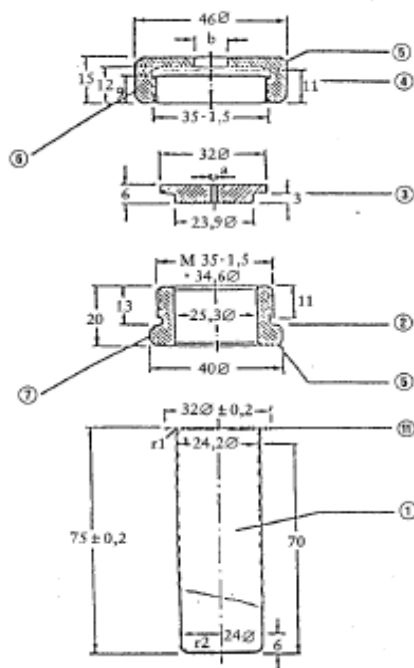


그림 1a 강철튜브와 부속품

- (1) 튜브
- (1a) 외부 플랜지
- (2) 장전콜러; 저-마찰 나사산
- (3) 오리피스 판 $a = 2,0$ 이나 $6,0 \text{ mm}$ 직경
- (4) 너트 $b = 10 \text{ mm}$ 직경
- (5) 둥근홈 표면
- (6) 41 스패너 용 플랫

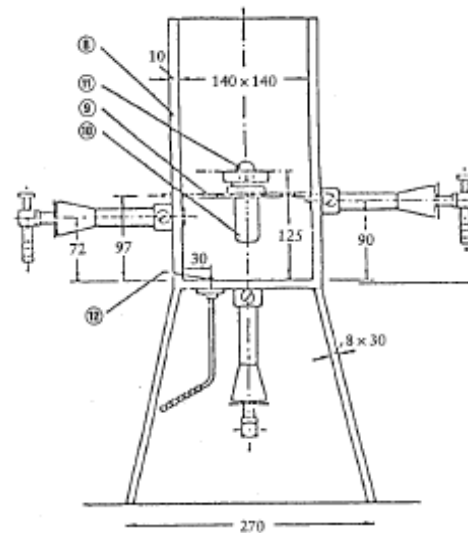


그림 1b 가열 및 보호장치

- (7) 41 스패너 용 2 플랫
- (8) 내파열성 박스
- (9) 튜브 용 지지대
- (10) 조립 튜브
- (11) 뒤쪽 버너 위치; 다른 버너는 그림에 보임
- (12) 예비 분사장치

그림 1. 열감도 측정장치 (치수 단위 : mm)

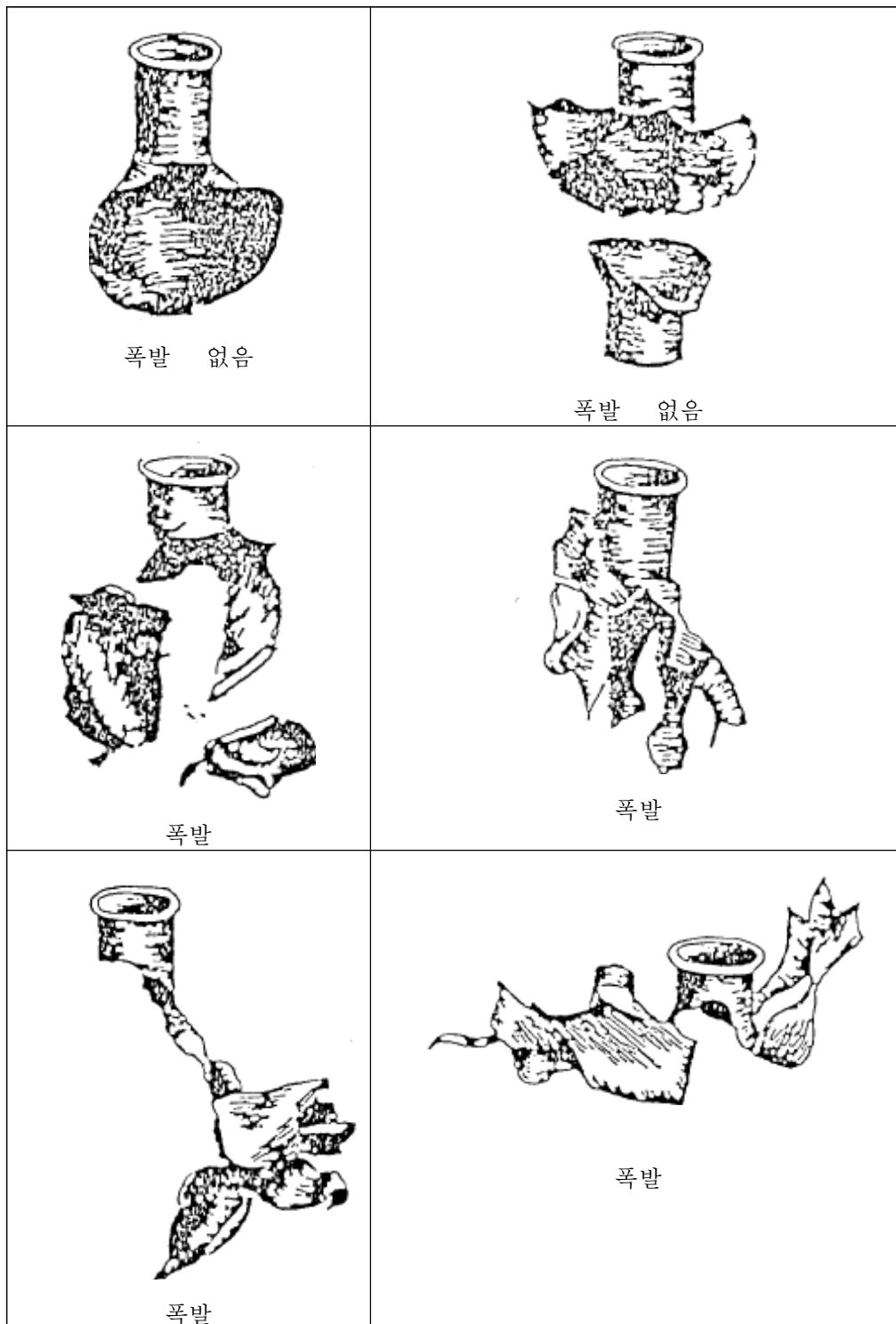


그림 2. 열감도 측정과편

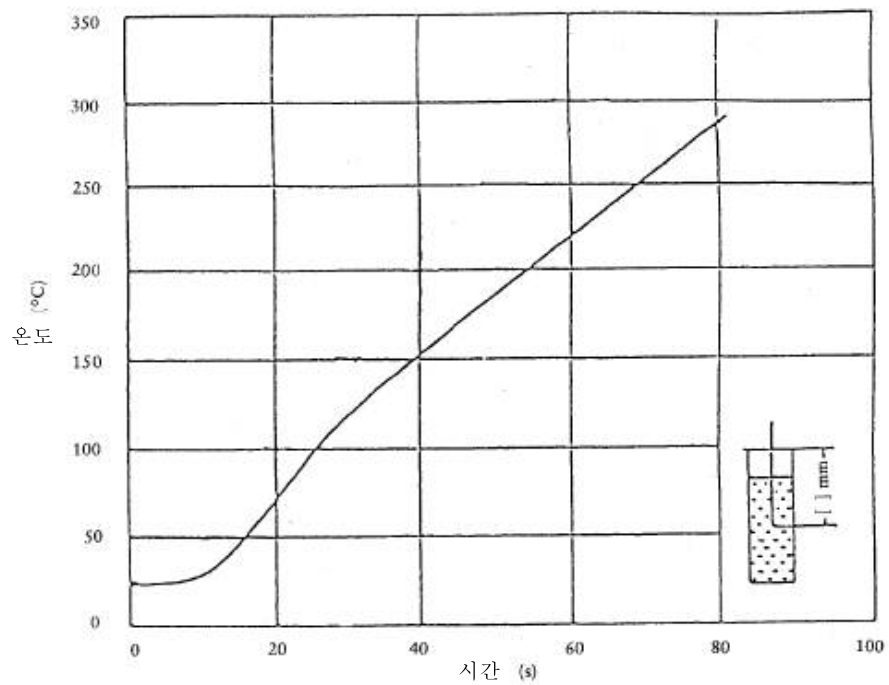


그림 3. 열감도 시험 용 가열 속도 조정. 디부틸 프탈레이트(27 cm^3)가열 시 온도/

시간 곡선, 밀폐 (1.5 mm 오리피스 판) 튜브, 3.2 리터/분 프로판 이용. 온도는 1 mm 직경 스테인리스스틸(크로멜/알루멜 열전대 외피)을 튜브 가장자리에서 43 mm 아래쪽 중앙에 놓아 측정하였다. 135°C 에서 285°C 로 가열하는 속도는 185 K/minute ~ 215 K/minute여야 한다.

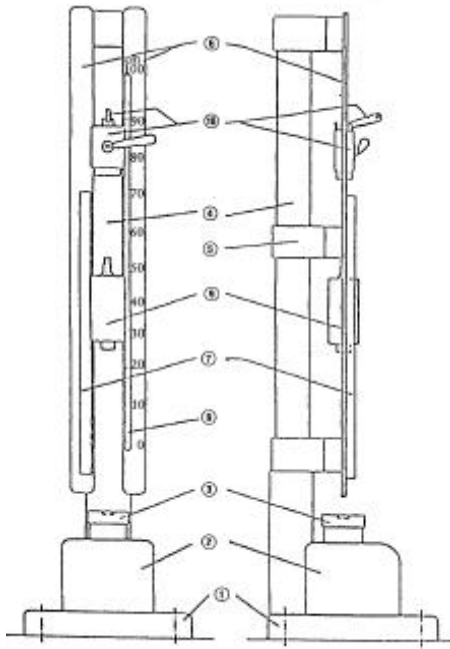


그림 4a 낙하-해머, 전면, 전체 조감도

- (1) 기판, 450 x 450 x 60
- (2) 강철 벽돌, 230 x 250 x 200
- (3) 모루, 100 직경 x 70
- (4) 컬럼
- (5) 중간 교차부
- (6) 가이드
- (7) 톱니 랙

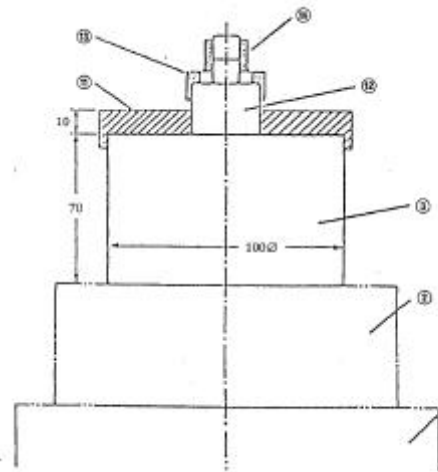


그림 4b 낙하-해머, 아래쪽

- (8) 눈금자
- (9) 낙하-해머(낙하물체)
- (10) 고정 장치, 방출 장치
- (11) 자리고정 판
- (12) 중간 모루 (교체 가능), 26 직경 x 26
- (13) 자리고정 링(오리피스)
- (14)충격장치

그림 4. 충격 측정장치 (치수 단위는 모두 mm)

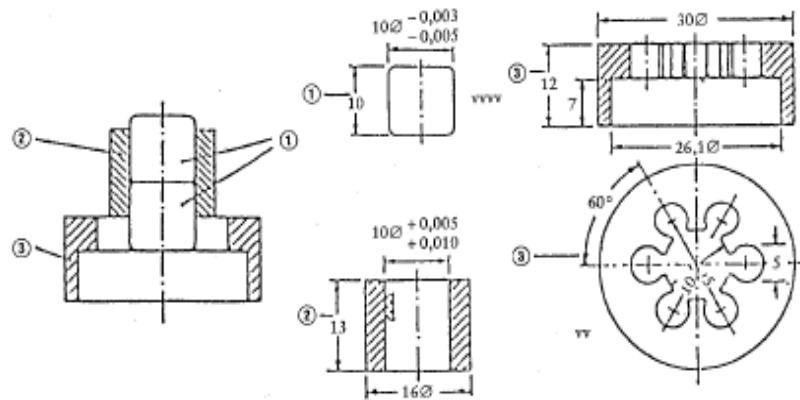


그림 4c 분말이나 반죽형 물질용 충격장치

- (1) 강철 실린더 (2) 강철 실린더 용 가이드 링
 (3) 자리고정 링(오리피스) (a) 수직 섹션 (b) 플랜
 (4) 고무링 (5) 액상 물질 (40 mm³)
 (6) 액체가 없는 공간

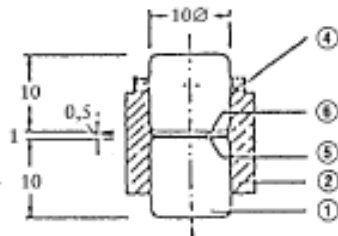


그림 4d 액상 물질 용 충격

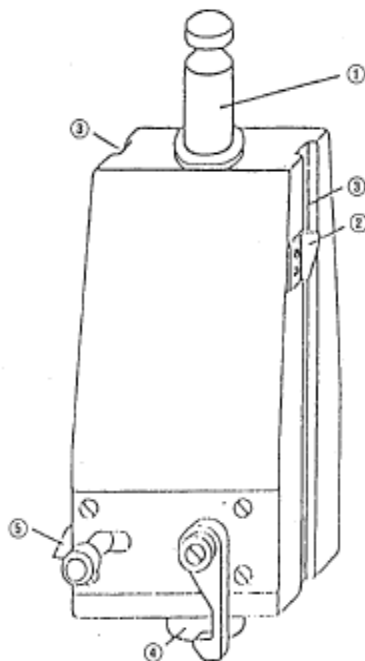


그림 4e 해머(낙하 질량 5 kg)

- (1) 현탁액 마개
 (2) 높이 마커
 (3) 위치지정 그루브
 (4) 실린더 형 타격 헤드
 (5) 리바운드 캐치

그림 4 계속. 충격 측정장치 (치수 단위는 모두 mm)

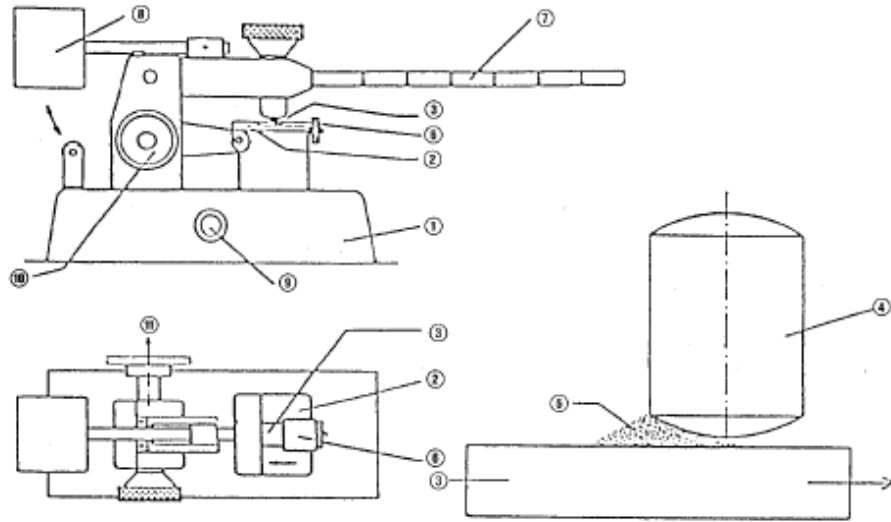


그림 5a 마찰기구; 측면도 및 평면도

- (1) 강철 기판
- (2) 이동식 수레
- (3) 도자기 판, 25 mm x 25 mm x 5 mm
- (4) 고정된 도자기 켜기, 10 직경 x 15 mm
- (5) 시험 건본, 약 10 mm³

그림 5b 건본 상 켜기의 시작 위치

- (6) 켜기 홀더
- (7) 하중 압
- (8) 평형추
- (9) 스위치
- (10) 수레 시작위치에 설치하는 휠
- (11) 전기 모터 방향

그림 5. 마찰감도 장치

제17항 자연발화성 및 자연발화점 시험

I. 개요

1. 목적

이 시험의 목적은 어떤 고체 또는 액체가 착화원 없이 공기와의 접촉만으로 발화하는 성질이 있는지를 확인하고, 기체 또는 액체가 가열되면서 열이 축적되어 발화될 때의 온도를 측정하기 위한 것이다.

자연발화점의 측정은 상온에서 자연발화성이 있는 물질에 적용할 수 없으며, 공기가 존재하는 조건에서 뜨거운 표면조건에 의해 발화될 수 있는 기체, 액체 및 증기에 대하여 적용 가능하다.

2. 정의

2.1 자연발화성 : 상온(약 20 °C)에서 고체 또는 액체가 공기와 접촉한 후 5 분 이내에 자연발화 되는 경우 또는 액체를 흡수시킨 여과지가 발화되거나 검게 타는 경우

2.2 자연발화점 : 공기 중에서 시험물질이 화염, 불꽃 등의 점화원과 직접 접촉 없이 발화하는 최저온도. 또한, 자연발화의 정도는 자연발화온도로 나타내며, 자연발화온도는 이 시험방법에 따라 시험하였을 때 공기 중에서 시험물질이 점화하는 가장 낮은 온도

II. 시험

1. 자연발화성의 확인

본 시험은 소량으로 실온(약 20 °C)에서 공기와 접촉했을 때 자연발화 하는 고체나 액체 물질에 적용된다. 상온에서 장시간 공기와 접촉해야 하거나 인화 전에 온도를 높여야 하는 물질은 본 시험의 대상에서 제외한다.

1.1 기구

상온(약 20 °C)에서 약 10 cm 직경의 도자기 컵에 규조토를 약 5 mm 높이까지

채운다. 충전 물질로는 시험이 사고로 퍼질 경우를 대비해 불연성물질인 규조토나 이와 대등한 불활성 물질을 이용한다. 또한, 불활성 용기와 접했을 때 인화하지 않는 액체의 경우 시험에 사용할 건조한 여과지를 준비한다.

1.2 분말형 고체

1 cm³ ~ 2 cm³의 시험 물질을 약 1 m 높이에서 1.1에 준비한 도자기 컵에 붓는다. 이 때 붓는 도중 또는 분말을 모두 부은 후 5 분 이내에 물질이 발화하는지 관찰한다. 발화되지 않으면 본 시험을 최대 6 회 반복한다. 6 회 반복시험 결과, 발화되지 않으면 자연발화성이 없는 것으로 확인한다.

1.3 액체

약 5 cm³의 시험액을 1.1에 준비한 도자기 컵에 붓고 5 분 안에 물질이 발화되는지 확인한다. 발화하지 않으면 본 시험을 최대 6 회 반복한다. 6 회 반복시험한 후에도 발화되지 않으면 다음 시험을 수행한다.

실린지로 0.5 mL의 시험물질을 움푹한 여과지에 옮기고 5 분 안에 여과지가 발화되거나 검게 타는지 관찰한다. 발화되거나 검게 타지 않으면 최대 3 회 반복 시험한다. 3 회 반복시험 결과, 발화되거나 검게 타지 않으면 자연발화성이 없는 것으로 확인한다.

2. 자연발화점

이 시험방법은 시험용기 안에 주입된 기체, 증기 또는 액체가 점화되는 용기 내부의 최소온도를 측정한다.

2.1 대조물질

IEC 79-4, DIN 51794, ASTM-E 659-78, BS 4056, NF T 20-037을 참조한다.

2.2 시험방법

2.2.1 기구

2.1의 방법 중 제시된 기구를 사용한다.

2.2.2 시험 조건

2.1의 방법 중 제시된 조건을 준수한다.

2.2.3 결과

시험온도, 대기압, 사용된 시료의 량 및 발화가 발생할 때까지의 지체시간을 기록한다.

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

자연발화성 확인실험에 있어서 안전이 중요하므로, 1 회 반응이 나타나면 자연 발화성이 있는 물질로 간주한다. 자연발화점 시험에서 시험결과는 온도의 범위 및 사용된 시험 방법에 따라 변화할 수 있으며 감도 및 특이성 또한 사용된 시험 방법에 따라 달라질 수 있다. 본 시험 항목은 안전과 관련이 있으므로 측정 결과 중 최저온도를 자연발화점으로 선택한다.

2. 시험결과의 보고

시험결과를 보고할 때는 아래의 내용이 포함되어야 한다.

2.1 시험기관의 명칭 및 소재지

2.2 시험책임자 및 담당자 성명

2.3 시험 일자 및 조건

(1) 시험수행일자

(2) 시험일자의 온도, 습도 및 대기압력

2.4 시험물질

(1) 물질의 정확한 특성 (물질의 특성 및 순도, 불순물 정보 등)

(2) 입수처, 입수일

(3) 시험에 사용한 양

2.5 사용한 기구

2.6 시험결과

- (1) 측정 결과 (시험온도, 자연발화점, 발화지연시간 등)
- (2) 기타 시험과정에서 관찰된 특기사항 및 결과 해석에 필요한 부가 설명

제18항 산화성시험

I. 개요

1. 목적

이 시험은 고체 물질의 산화성을 측정하는데 목적이 있다.

2. 정의

2.1 연소 시간(Burning time) : 산화성 시험 시 트레이н(<그림>)을 따라 연소반응이 미리 정하여 둔 한 지점에서 다른 지점까지 이동하는데 걸리는 시간을 측정하여 초 단위로 표시

2.2 연소 속도(Burning rate) : 초당 밀리미터(mm/sec) 단위로 표시

2.3 최대 연소 속도(Maximum burning rate) : 10 % ~ 90 %의 산화제를 함유한 혼합물로 산화성 시험을 수행하였을 때 얻어진 최대 연소 속도

3. 대조물질

3.1 예비 시험 및 본 시험에 질산바륨(분석급)을 대조물질로 사용한다.

3.2 대조물질 혼합물은 분말 셀룰로오스와 질산바륨의 혼합물로 일반적으로 질산바륨 : 셀룰로오스의 질량비가 6 : 4인 혼합물에서 최대 연소 속도를 갖는다.

II. 시험

1. 시험의 준비

본 시험은 액체, 기체, 폭발성 물질, 고인화성 물질 또는 유기성 과산화물에는 적용되지 않는다. 시험물질이 가연성 물질과 발열 반응을 하지 않을 가능성이 있는 경우에 수행하며 구조식을 알아보기 위한 목적으로 수행할 필요는 없다.

시험물질의 폭발성에 대한 정보는 시험에 유용한 정보를 제공한다. 시험을 수행할 때 특별한 주의를 기울여야 하는지 알아보기 위해 예비 시험을 수행해야 한다.

1.1 장치 및 기구

트레인 시험에 필요한 장치의 모식도는 별첨의 <그림>을 참조한다.

1.2 시험물질의 준비

시험물질을 체에 거르고 남은 부분은 분쇄한 뒤 다시 체에 거르는 과정을 시험물질 전량이 체를 통과할 때까지 반복하여 시험물질의 입자 크기가 0.125 mm 이하가 되도록 준비한다. 준비된 시험물질을 105 °C에서 항량에 도달할 때까지 건조시킨다. 105 °C 이하에서 시험물질이 분해되는 경우에는 이보다 낮은 온도에서 건조시킨다.

1.3 연소성 물질(Combustible substance)

연소성 물질로는 박층 크로마토그래피 또는 컬럼 크로마토그래피용 분말 셀룰로오스를 사용한다. 섬유 길이가 0.020 mm ~ 0.075 mm 사이인 셀룰로오스를 85 % 이상 함유한 것이 적합하며 0.125 mm 체로 거른 셀룰로오스 분말을 사용한다. 시험에는 동일한 배치의 셀룰로오스를 사용한다. 분말 셀룰로오스를 105 °C에서 건조시켜 항량에 도달하도록 한다.

예비 시험에 톱밥을 사용하는 경우, 1.6 mm 체를 통과한 톱밥을 모아서 잘 섞은 뒤 두께가 25 mm가 넘지 않도록 하여 105 °C에서 4 시간 건조시켜 사용한다. 톱밥을 식힌 뒤, 밀폐 용기에 보관하며 24 시간 이내에 사용하는 것이 좋다.

1.4 점화원

점화원으로는 직경 5 mm 이상의 가스버너를 사용하며 다른 점화원을 사용하는 경우(예, 불활성 대기 하에서 시험하는 경우 등), 점화원에 대한 설명 및 사유를 기록해야 한다.

2. 시험방법

2.1 원리

산화성 시험은 안전 측면에서 수행되는 시험이다. 예비 시험에서 시험물질이 명확히 산화성을 보이는 경우에는 추가 시험을 수행하지 않아도 된다. 그렇지 않은 경우에는 본 시험을 수행한다. 본 시험에서는 시험물질과 연소성 물질을 다양한 비율로 혼합하여 만든 혼합물에 대해 최대 연소 속도를 구하고 대조물질의 최대 연소 속도와 비교한다.

2.2 예비 시험

시험물질을 건조시킨 셀룰로오즈(또는 톱밥)와 2:1의 비율(질량비)로 섞은 뒤, 원뿔 모양의 용기(예, 아래 부분을 막은 실험용 유리 깔대기 등)에 채워 바닥 직경 3.5 cm, 높이 2.5 cm의 원뿔 형태로 시료를 준비한다.

준비된 시료를 불연성의 열전도성이 낮고 구멍이 없는 평판(Base plate)에 놓는다. 흡 후드 내에서 원뿔에 점화원을 접촉하고 반응의 격렬도와 시간을 관찰하고 기록한다. 반응이 격렬하면 시험물질은 산화성 물질로 간주한다. 시험 결과가 의심스러운 경우, 실물 규모의 트레인 시험을 수행하여야 한다.

2.3 트레인 시험(본 시험)

10 % ~ 90 %의 범위에서 연소성 물질(셀룰로오즈)을 10 %씩 증가시켜가면서 시험물질과 연소성 물질의 혼합물을 준비한다. 시험 결과가 경계 값인 경우, 중간 단계의 혼합물을 사용하여 정확한 최대 연소 속도를 구한다. 시료는 <그림>과 같은 금속 주형을 이용하여 만든다. 금속 주형은 길이 250 mm, 안쪽 높이 10 mm, 안쪽 폭 20 mm의 삼각형 단면을 갖는 형태이다. 주형의 양쪽 측면은 삼각형 단면 상단에서 2 mm 올라오도록 삼각형 금속판을 장착하여 막는다. 시험물질과 연소성 물질의 혼합물을 약간 과량 넣어준다. 주형을 2 cm 높이에서 고체 표면으로 떨어뜨린 뒤, 판 위에 남은 물질은 닦아낸다. 금속판을 제거하고

남은 분말은 롤러를 사용하여 매끈하게 만든다. 주형 상단에 불연성의 열전도성이 낮고 구멍이 없는 평판을 올린 다음, 기구를 뒤집어 주형을 제거한다.

흡 후드에 시료를 놓고 공기의 속도를 충분히 하여 연기가 실험실 밖으로 빠져나가지 않도록 한다. 시험 중에는 공기의 속도를 바꾸지 않는다.

장치 주변에 차폐막을 세운다. 셀룰로오즈 및 몇몇 시험물질은 흡습성이 있으므로 가능한 빠르게 시험을 수행한다. 시료의 한쪽 끝에 불을 붙이고 반응이 발화점으로부터 30 mm 지난 지점부터 200 mm 지점까지 이동하는데 소요되는 시간을 측정한다.

대조물질을 이용하여 시험을 수행하고 시험물질과 셀룰로오즈 혼합물을 혼합 비율별로 최소 한 번씩 시험을 수행한다. 최대 연소 속도가 대조물질보다 현저히 큰 경우 시험을 중단할 수 있으며 그 외의 경우에는 가장 빠른 연소 속도를 보인 혼합물 세 개에 대해 각각 6 회 반복 실험을 수행한다.

시험 결과가 의양성(False positive)인지 의심스러운 경우에는 입자 크기가 비슷한 키젤거(Kieselguhr) 등의 불활성 물질을 사용하여 시험을 수행하거나 가장 빠른 연소 속도값을 보였던 혼합물에 대해 불활성 대기(산소비 2 %(w/w) 이하) 상에서 시험을 수행한다.

2.4 시험환경

연소성 물질로 사용하는 셀룰로오즈(또는 톱밥)와 산화성 물질의 혼합물은 폭발 가능성이 있으므로 조심해서 다루도록 한다.

III. 시험결과 및 보고

1. 결과의 처리

1.1 다음의 경우 시험물질은 산화성 물질로 간주한다.

- (1) 예비 시험에서 반응이 격렬하게 일어난 경우
- (2) 트레인 시험에서 시험물질 혼합물의 최대 연소 속도가 대조물질 혼합물(셀룰로오즈와 질산바륨 혼합물)의 최대 연소 속도와 같거나 그 이상인 경우

- 1.2 시험물질과 가연성 물질 혼합물에 대해 6 회 시험을 수행하고 가연성 물질 농도에 대한 연소 속도 그래프로부터 최대 연소 속도를 구한다. 최대 연소 속도를 대조물질의 최대 연소 속도와 비교한다.
- 1.3 최대 연소 속도를 보인 비율의 혼합물로 6 회 반복 시험을 수행하여 얻은 연소 속도가 그 산술 평균값과 10 % 이상 차이가 나지 않아야 하며 그렇지 않은 경우 시험물질의 분쇄 또는 혼합 방법을 개선하여야 한다.
- 1.4 불활성 대기 상에서 시험을 수행한 경우 최대 반응 속도는 동일한 조건에서 시험을 수행한 대조물질 혼합물과 비교한다.
- 1.5 의양성 결과를 피하기 위해 결과 해석 시 불활성 물질 혼합물을 이용한 실험 결과나 불활성 대기 상에서 실험한 결과를 고려한다.

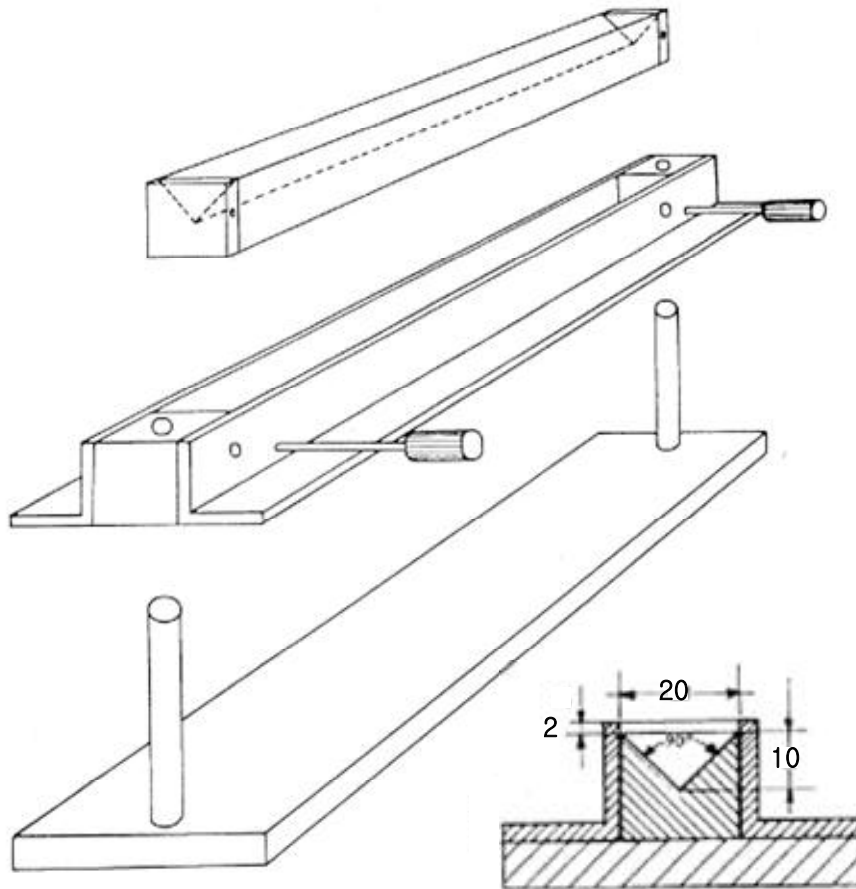
2. 시험결과의 보고

시험결과를 보고할 때는 아래의 내용이 포함되어야 한다.

- 2.1 시험기관의 명칭 및 소재지
- 2.2 시험책임자 및 담당자 성명
- 2.3 시험물질
 - (1) 화학물질의 명칭(CAS 번호, 일반명, 상품명)
 - (2) 입수처, 입수일
 - (3) 순도 또는 수분함량
- 2.4 시험조건
 - (1) 시험에 사용한 점화원
 - (2) 시험물질 처리 방법(예, 분쇄, 건조 등)
- 2.5 시험결과
 - (1) 측정 결과

- (2) 반응 방식(예, 표면 불꽃 연소, 전체적인 연소, 연소산물에 대한 정보 등)
- (3) 연소의 격렬한 정도(화염, 불꽃, 연기, 느린 연소 등)를 포함하여 결과 해석과 관련된 사항
- (4) 예비 안전/선별 시험을 통해 얻은 시험물질 및 대조물질의 적절한 시간
- (5) 불활성 물질 시험 결과(해당사항이 있는 경우)
- (6) 불활성 대기 상에서의 시험결과(해당사항이 있는 경우)
- (7) 결과에 대한 고찰 및 결론

별 첨



<그림> 시료준비에 필요한 주형과 부속품 그림(단위 : mm)

제19항 회분식 평형방법을 사용한 흡착 및 탈착 시험

I. 개요

1. 목적

이 시험의 목적은 다양한 범위의 유기 탄소 함량, 점토 함량, 토성, pH를 가진 여러 가지 토양에서 화학물질의 흡착특성을 평가하는 것이다. 흡·탈착시험을 통해 화학물질의 이동성과 환경매체 내 분포특성을 파악하는 데 필요한 정보를 제공하고자 한다.

2. 정의

2.1 흡착율 :

시험조건에서, 시험 후 토양에 흡착된 물질 양을 시험 초기에 시험관에 존재하는 물질의 양으로 나눈 값의 백분율(%)

2.2 흡착 등온방정식 :

평형상태에서 용액에 남아있는 시험물질의 농도와 흡착된 시험물질의 양에 관한 공식

2.3 질량균형 :

흡착시험 후 회수된 물질의 양(토양에 존재하는 양과 용액에 존재하는 양의 합)을 시험초기 물질의 양으로 나눈 값의 백분율(%)

2.4 탈착율 :

시험조건에서, 탈착시험 후 탈착된 시험물질의 양을 흡착 시험에서 토양에 흡착된 물질 양으로 나눈 값의 백분율(%)

2.5 탈착 등온방정식 :

탈착평형상태에서 용액에 남아있는 시험물질의 농도와 토양에 흡착된 시험물질

의 양에 관한 공식

2.6 분배계수(K_d) :

시험조건에서 흡착평형에 도달하였을 때 토양에 있는 물질의 농도($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)를 용액에 남아있는 물질의 농도($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)로 나눈 값 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

2.7 유기탄소 표준흡착계수(K_{oc}) :

분배계수를 토양 중 유기물 양으로 나누어 표준화 한 값($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). 100을 토양시료 중 유기물 함량(%)으로 나눈 값과 분배계수(K_d)를 곱하여 계산함.

2.8 탈착평형계수(K_{des}) :

탈착평형에 도달한 시점을 기준으로 토양에 남아있는 시험물질의 양을 탈착되어 용액에 존재하는 시험물질의 양으로 나눈 값 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

2.9 토양시료 무게 :

건조기로 말린 토양의 무게(g)

2.10 반수 분해 시간(DT-50) :

투여된 시험 물질의 50 %가 분해되는 데 걸리는 시간.

2.11 물질수지 :

흡착 시험이 끝난 후 분석으로 회수될 수 있는 물질의 양과 시험시작단계에서 초기 물질의 양의 비율

3. 시험의 범위

본 시험에서 흡착이란 화학물질이 토양의 표면과 결합하는 과정을 말한다. 그러나 표면에서 일어나는 축매에 의한 분해와 용적흡착, 화학반응 같은 과정과 물리적 화학적 흡착과정을 구분하지 않는다. 또한 토양의 콜로이드 입자(직경 $<$

0.2 μm)에서 발생하는 흡착 역시 별도로 고려하지 않는다.

II. 시험

1. 시험의 준비

1.1 시험에 대한 정보

이 시험은 다양한 토성을 가진 토양에 대한 화학물질의 흡착을 평가하기 위한 것으로, 3 단계로 이루어져 있다.

(1) 1 단계 시험 : 예비 시험으로 아래 항목의 값을 결정한다.

- 토양/용액 비율
- 흡착을 위한 평형 시간, 평형상태에서 흡착된 시험 물질의 양
- 시험물질이 시험용기에 흡착되는지 여부 및 시험기간 동안 물질의 안정도

(2) 2 단계 시험 : 선별시험으로 아래 항목의 값을 결정한다.

- 단일농도에서 흡착열역학을 이용해 5 개의 다른 토양의 흡착을 시험하고, 분배 계수 (K_D , K_{OC})를 결정

(3) 3 단계 시험 : 흡착 및 탈착 등온방정식 결정시험

- Freundlich 흡착 등온방정식 계산 : 토양에서 흡착 정도에 대해 농도가 미치는 영향을 결정하기 위해 계산
- 탈착 열역학을 이용한 탈착연구 및 Freundlich 탈착 등온방정식 계산

1.2 시험물질의 특성

1.2.1 물질의 선택

시험용 물질은 분석용 등급을 사용한다. 인식표가 붙지 않은 시험물질의 경우에는 조성을 알고 있고 적어도 95 %의 순도를 가지고 있어야 하며, 방사성표시 물질인 경우는 성분조성과 방사선 순도를 알고 있는 경우에 사용한다. 반감기가 짧은 방사선추적자는 붕괴 보정을 적용해야 한다.

1.2.2 물질의 정보

흡착/탈착에 대한 시험을 하기 전에 시험물질에 대해 아래와 같은 정보가 있어

야 한다.

- (1) 물 용해도
- (2) 증기압 혹은 Henry 상수
- (3) pH에 따른 비생물적인 가수분해
- (4) n-옥탄올/물 분배 계수
- (5) 생분해성 혹은 토양에서 호기성 및 혐기성 변형
- (6) 이온화 되는 물질의 경우 pKa 값
- (7) 물에서 직접 광분해 여부(물에서 UV-VIS 흡수 스펙트럼, 양자 효율), 토양에서 광분해 여부

1.3 시험의 적용 범위

1.3.1 이 시험은 정확도가 높은 분석법이 확보된 화학물질에 대해 적용할 수 있다.

특히 간접 방법을 사용하는 경우, 시험 시간에 따른 시험물질의 안정도는 결과의 신뢰도에 영향을 줄 수 있는 중요한 변수가 된다. 따라서 예비 시험을 통해 안정도를 확인하는 것이 필요하다. 시험시간에 따라 물질이 변형되는 것이 관찰되면, 본시험에서는 토양과 액상을 모두 분석하는 것을 권장한다.

1.3.2 물 용해도가 낮은 ($< 10^{-4}$ g/L) 물질과 전하량이 높은 물질은 액상 농도를 정확하게 분석하기 어렵기 때문에 이 시험을 적용하기 어렵다. 이런 경우에는 추가적인 단계가 필요하다.

1.3.3 휘발성 물질은 시험기간 동안 손실이 발생하지 않도록 조심해야 한다.

2. 시험방법

2.1 원리

2.1.1 간접법 : 건중량을 알고 있으며, 0.01 M 염화칼슘으로 미리 평형상태를 맞춘 토양에 0.01 M 염화칼슘을 포함하고 있으며, 비표지 또는 방사성 표지가 된 시험물질 용액 일정량을 넣는다. 이 혼합물을 일정시간 동안 저은 후, 원심분리기로 상등액을 분리한 다음, 여과하여 분석한다. 토양 시료에 흡착된 시험 물질의

양과 흡착된 초기에 용액에 있는 시험 물질의 양, 그리고 시험 후 남아있는 양의 차이로 계산한다.

2.1.2 직접법 : 흡착된 시험 물질의 양을 토양 분석을 통해 직접 확인 하는 방법이다. 이 방법은 용매를 이용하여 단계적으로 토양을 추출하여 분석하는 번거로운 방법이지만, 시험 물질의 용액 농도 차를 정확하게 결정할 수 없는 경우 이 방법을 사용한다. 예를 들면, 시험 용기 표면에 시험 물질의 흡착되는 경우, 시험기간 동안 시험 물질이 불안정한 경우, 흡착이 약해 용액상의 농도 변화가 작은 경우, 흡착이 너무 강해서 용액상의 농도가 정확히 측정할 수 없을 정도로 낮아지는 경우 등이 해당된다. 방사선 표지 물질을 사용하는 경우, 연소나 섬광 측정을 사용하여 토양 상 분석을 함으로써, 토양 추출을 안 할 수 있다. 하지만 액체 섬광 측정은 시험 물질과 시험 물질의 변형 생성물을 구별할 수 없는 기술이므로 시험용 화학물질이 시험 기간 동안 안정하게 유지되는 경우에만 이 방법을 사용해야 한다.

2.2. 시험도구

2.2.1 시험용 용기와 관

- (1) 원심분리기 장치에 꼭 맞아 취급과 이동할 때 오차발생을 최소화 할 것
- (2) 시험 물질이 표면에 흡착되는 것을 최소화 할 수 있는 불활성 재질

2.2.2 진탕장치 : 진탕되는 동안 토양이 계속 현탁상태를 유지할 수 있는 오버헤드 진탕기 혹은 이와 동등한 장비.

2.2.3 원심분리기 : 원심분리력 3,000 g 이상, 자동온도조절장치, 수용액에서 직경이 0.2 μm 이상인 입자를 제거할 수 있는 고속 원심분리기. 용기는 휘발성 물질과 용액의 손실을 방지하기 위해 뚜껑이 있어야 하며, 흡착을 최소한으로 하기 위해, PTFE(테플론[®])처리된 나사형 뚜껑을 사용한다.

2.2.4 여과기(선택사항) : 0.2 μm 크기의 1 회용 다공성 무균 여과지 사용. 여과지에 시험 물질이 남아있지 않도록 여과지 재질을 선택할 때 주의해야 한다. 난용성 시험 물질에는 유기성 여과지를 사용하지 않는 것이 좋다.

2.2.5 시험 물질의 농도를 측정하기에 적절한 분석 기구

2.2.6 실험실 오븐 : 온도를 103 °C ~ 110 °C 사이로 유지

2.3 시험용 토양

2.3.1 토양 특성 결정 및 토양 선택

- (1) 토양 특성은 흡착 용량에 영향을 주는 3 개의 요인(유기 탄소, 점토 함량, 토성)과 pH에 의해 구분된다. 기타 유효 양이온 치환용량, 철 및 알루미늄 산화물 함량, 화산재 같은 토양의 물리화화적인 성질도 토양에서 특정 물질의 흡착/탈착에 영향을 줄 수 있으므로, 이런 경우를 고려해야 한다.
- (2) 토양 특성을 결정하는 방법은 선택방법에 따라 결과에 상당한 영향을 줄 수 있다. 따라서 토양 pH는 ISO 방법(ISO 10390-1)에 따라, 0.01 M 염화칼슘 용액에서 측정하는 것을 권장하고 있다. 다른 토양 특성 또한 ISO 토양 분석 편람 같은 표준 방법에 따라 결정하는 것을 권장하고 있다. 토양시험법을 보정하거나, 표준토양을 사용하는 것 역시 고려한다.
- (3) 흡착/탈착 시험용 토양을 선택하기 위한 지침을 표 1에 나타내었다. 표에 나타난 7 개 토양은 온대지방에서 전형적으로 볼 수 있는 토양형태 이다. 시험물질의 이온화 여부에 따른 흡착여부를 평가하기 위해서는 토양 pH를 넓은 범위에서 측정한다.
- (4) 다른 기후대 토양이 사용될 때는 기준이 정확히 일치하지 않더라도 특성상 <표>에서 설명하는 변수와 유사한 변수를 가진 토양을 사용한다.

<표> : 흡착/탈착용 토양 시료 선택에 대한 지침

토양 형태	pH 범위 (0.01 M CaCl ₂ 속의)	유기 탄소 함량 (%)	점토 함량 (%)	토성*
1	4.5 ~ 5.5	1.0 ~ 2.0	65 ~ 80	점토
2	> 7.5	3.5 ~ 5.0	20 ~ 40	식양토(clay loam)
3	5.5 ~ 7.0	1.5 ~ 3.0	15 ~ 25	미사질 양토(silt loam)
4	4.0-5.5	3.0 ~ 4.0	15 ~ 30	양토
5	< 4.0 ~ 6.0 [§]	< 0.5 ~ 1.5 ^{§‡}	< 10 ~ 15 [§]	양질 사토(loamy sand)
6	> 7.0	< 0.5 ~ 1.0 ^{§‡}	40 ~ 65	식양토/점토
7	< 4.5	> 10	< 10	토사/양질사토

* FAO 및 미국 시스템 기준(85)

§ 각 변수는 주어진 범위에 있어야 한다. 하지만 적절한 토양이 없는 경우 각 변수에서 최솟값 이하인 것을 사용한다.

‡ 유기물 함량이 0.3 % 이하인 토양은 유기물 함량과 흡착간의 상호관계가 맞지 않을 수 있으므로, 최소한 유기물 함량이 0.3 %이상인 토양을 사용한다.

2.3.2 토양의 채취와 저장

- (1) 시료채취 기술은 연구목적에 따라 다르게 되므로, 공식적으로 특정 토양 시료채취 기술이나 기구를 추천하지는 않는다.
- (2) 채취지점의 이력에 대한 상세한 정보가 필요하다. 필요한 정보에는 위치, 표층 식물, 살충제와 비료의 살포이력, 생물학적인 이식이나 사고에 의한 오염 등이 포함된다. 시료채취 지역에 대한 기록은 ISO의 토양 시료채취 표준(ISO 10381-6)을 따른다.
- (3) 시료채취 위치는 UTM 좌표계나 지리학적 좌표를 정확하게 기록한다. 또한 시료채취는 최대 20 cm 깊이까지 존재하는 A층을 대상으로 한다. 특히 <표>의 토양 번호 '7'에 해당하는 경우에는 O_h층이 토양의 일부로 있을 경우 함께 채취한다.
- (4) 토양 시료는 보관용 용기에 넣은 후 시료채취 당시의 토양 특성의 변하지 않는 온도 조건을 유지하여 옮긴다.
- (5) 토양은 채취한 직후의 신선한 상태에서 사용하는 것이 좋으나, 불가피 할 경우

풍건상태로 일반 대기 온도에 저장한다. 저장기간에 대한 제한은 없으나, 3 년 이상 저장된 토양은 사용하기 전, 유기 탄소 함량, pH, CEC 등을 재분석해야 한다.

2.3.3 시험용 토양 시료의 취급 및 조제

- (1) 토양은 일반적인 대기 온도(20 °C ~ 25 °C)에서 풍건하며, 원래의 토양 조직이 변하지 않도록 약한 힘으로 덩어리를 잘게 부순다. 토양은 2 mm체를 사용하여 체질하며, ISO 체질 과정 표준(ISO 10381-6)을 따른다. 결과의 재현성을 높이기 위해 토양을 균질하게 섞는다.
- (2) 토양의 수분 함량은, 3 개의 검체를 항량이 될 때까지(약 12 시간), 105 °C로 가열하여 결정한다. 토양과 관련된 모든 계산에서, 토양의 질량은 오븐에서 건조한 질량, 즉 수분 함량을 보정한 토양 무게를 말한다.

2.4 시험용 물질의 제조

2.4.1 증류수나 탈이온수에 녹인 0.01 M 염화칼슘 용액에 시험물질을 용해시킨다.

염화칼슘용액은 원심분리효율을 높이고, 양이온 치환을 최소화하기 위한 용매로 사용된다. 저장용 용액의 농도는 사용되는 분석 방법의 검출 한계보다 3배 이상 높아야 한다. 또한 저장용 용액 농도는 시험 물질의 물 용해도보다 낮아야 한다.

2.4.2 저장용 용액은 토양 시료에 처리되기 직전에 만드는 것이 좋으며, 4 °C의 어두운 곳에 저장한다. 저장기간은 시험 물질의 안정도와 용액의 농도에 따라 다르다.

2.4.3 용해보조제는 용해도가 낮은 물질($S_w < 10^{-4}$ g/l)만 사용한다. 용해보조제는 메탄올 혹은 아세토니트릴과 같은 용매와 잘 섞여야 하며, 농도는 저장용 용액 총량의 1 %를 초과하면 안 된다. 또한 첨가된 양이 토양과 접촉할 시험 물질 용액보다 작아야 한다(0.1 % 미만). 시험 물질과 용매 분해반응을 하면 안 되며, 계면활성제는 안 된다. 결과를 보고할 때, 용해보조제 사용의 정당성을 제출해야 한다.

2.4.4 용해도가 낮은 물질을 처리하는 또 다른 방법은 시험 물질을 시험계에 직접 첨가하는 것이다. 시험물질을 유기용매에 녹인 후 일정량을 토양과 증류수나 탈

이온수에 용해시킨 0.01 M 염화칼슘 용액과 토양에 각각 첨가한다. 액상 중 유기 용매 함량은 최대한 낮게 해야 하며, 보통 0.1 % 미만으로 한다. 그러나 유기 용매로부터 직접 주입하며, 부피 재현성이 어렵다는 것을 명심해야 한다. 결론적으로, 시험 물질과 보조용매의 농도가 모든 시험에서 정확하게 같지 않기 때문에, 또 다른 오차가 발생할 수 있다.

2.5 시험 전 준비사항

2.5.1 분석방법

- (1) 흡·탈착 측정의 정확도에 영향을 줄 수 있는 주요 요인에는 용액 및 흡착되는 상에 대한 분석 방법의 정확도, 시험 물질의 안정도 및 순도, 흡·탈착 평형상태 유지, 용액 농도의 변화 정도, 평형상태에 도달하는 과정에서 토양/용액 비율과 토양 구조의 변화 등이 있다(부록 3 참고).
- (2) 사용되는 분석 방법의 신뢰도는 시험기간 전반에 걸쳐 사용되는 농도 범위에서 확인해야 한다.
- (3) 일정량의 0.01 M 염화칼슘 용액(예 ; 100 cm³)에 유기 탄소와 점토 함량이 높아 흡착능력이 좋은 토양 적당량(예 ; 20 g)을 넣어 4 시간 동안 진탕한다. 이때 토양무게와 용액의 부피는 분석에 따라 다를 수 있지만, 기본적으로 토양/용액비율은 1 : 5로 한다. 혼합물은 원심 분리한 다음 액상을 여과한다. 시험 농도 범위 내에서 명목상 농도에 맞추기 위해 시험 물질 저장 용액을 일정량 여과액에 첨가한다. 그러나 사전 평형상태의 용액 특성이 변하면 안 되므로, 첨가되는 양은 최종 액상 부피의 10 %를 초과하면 안 된다. 이후 용액을 분석한다.
- (4) 분석 과정과 토양입자에 의한 효과와 분석법에서 생기는 인위적인 영향을 확인하기 위해, 시험물질이 첨가되지 않은 토양 + 염화칼슘 용액으로 만든 1개의 바탕 시험군을 포함해야 한다.
- (5) 분석에는 기체-액체 크로마토그래피, 고성능 액체 크로마토그래피, 분광광도법, 액체 섬광측정기(방사선 동위원소물질 용) 같은 장비가 사용된다. 적용되는 분석법의 회수율은 명목농도를 기준으로 90 % ~ 110 % 사이에 있어야 한다. 분배

가 이루어진 다음에도 분석과 평가가 가능하기 위해서는 검출 한계가 적어도 명목 농도보다 1/100 이하이어야 한다.

2.5.2 최적의 토양/용액 비율 결정

- (1) 분배 계수 K_d 와 요구되는 상대 흡착 수준에 따라 흡·탈착 연구에서 적절한 토양/용액 비율이 결정된다. 측정에 대한 통계적 정확도는 흡착 방정식의 종류와 분석 방법의 한계를 바탕으로 한 용액내 물질 농도의 변화에 의해 결정된다. 그러므로 일반적으로 흡착율을 20 % 이상, 가능하면 50 % 이상의 고정된 비율을 설정하는 것이 유용하므로, 용액에서 시험 물질 농도는 측정의 정확성을 유지할 수 있을 정도로 충분히 높은 농도를 유지해야 한다. 특히 흡착율이 높은 경우는 이것이 중요하다.
- (2) 적절한 토양/용액 비율을 선택할 때는 예비 시험이나, 평가 기술(부록 4)을 이용하여 추정된 K_d 값을 근거로 하는 것이 편리하다. 토양/용액 비율과 고정된 흡착율에 대한 K_d 값을 함수로 하는 그래프(그림 1)를 만들어 적절한 토양/용액 비율을 선택한다. 이 그래프에서, 흡착 방정식은 식 (1)과 같은 선형 방정식이라고 가정한다. 응용할 관계식은 식 (2)와 같이 K_d 값 방정식을 재정리해서 얻거나, 혹은 식 (3)과 같이 $R = m_{\text{soil}}/V_0$ 및 $A_{\text{eq}}\%/100 = m_s^{\text{ads}}(\text{eq})/m_0$ 로 가정하고 \log 값을 구하여 얻는다.

$$C_s^{\text{ads}}(\text{eq}) = K_d \cdot C_{\text{aq}}^{\text{ads}}(\text{eq}) \quad (1)$$

$$\frac{V_0}{m_{\text{soil}}} = \left(\frac{m_0}{m_s^{\text{ads}}(\text{eq})} - 1 \right) K_d \quad (2)$$

$$\log R = -\log K_d + \log \left[\frac{(A_{\text{eq}}\%/100)}{(1 - A_{\text{eq}}\%/100)} \right] \quad (3)$$

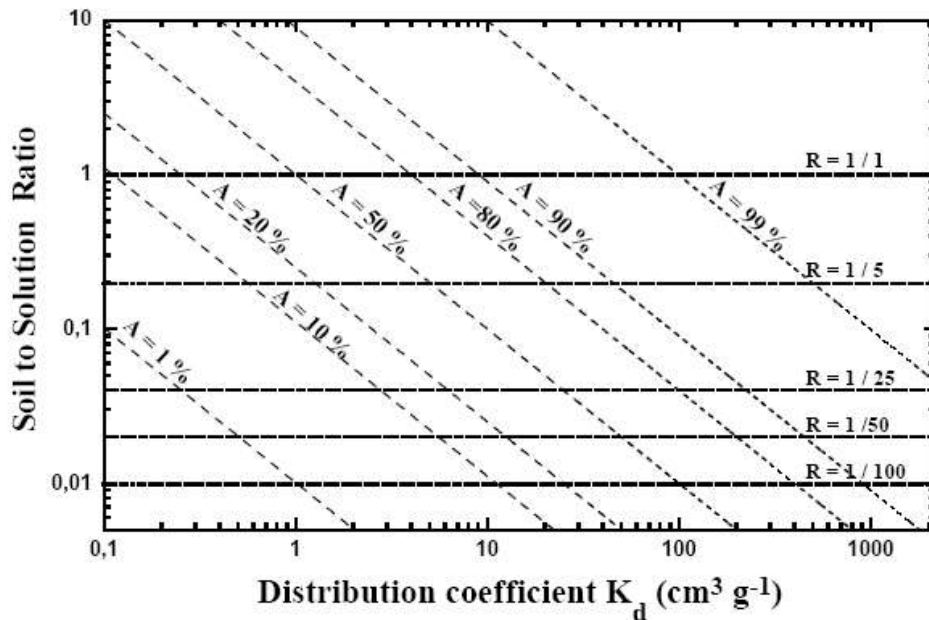


그림 28. 다양한 흡착 시험 물질 함량(%)에서 토양/용액 비율과 분배 계수 K_d 의 관계

- (3) 그림 1은 토양/용액 비율을 다양한 흡착량에 대해 K_d 값 함수를 나타낸다. 예를 들면, 토양/용액 비율이 1 : 5이고 K_d 값이 20인 경우, 약 80 %의 흡착이 발생한다. 같은 K_d 값으로 50 %의 흡착율을 얻기 위해서는, 1 : 25의 비율을 사용해야 한다. 적절한 토양/용액 비율을 선택하는 것은 시험 요구조건을 시험 수행인이 만족시킬 수 있는 적응성을 준다.
- (4) 처리하기가 가장 어려운 경우는 화학물질의 흡착량이 너무 적거나 너무 많은 경우이다. 흡착이 적게 일어나는 경우는, 현탁액을 얻기 위한 비율이 낮은 일부 유기질 토양을 감안하더라도, 토양/용액 비율을 1 : 1로 하는 것이 권장된다. 어떠한 경우라도, 용액 농도의 작은 변화를 측정할 수 있는 분석 방법을 선택해야 한다. 그렇지 않으면, 흡착 측정이 부정확할 수 있다. K_d 값이 매우 큰 경우는 토양흡착량을 고려하여 적정량의 시험물질을 용액에 남기기 위해 토양/용액 비율을 1 : 100까지 할 수 있다. 하지만 이 경우는 혼합에 주의해야 하며, 평형에 도달하기 위해 적절한 시간이 필요하다. 적당한 분석 방법이 없는 극단적인 흡착경향을 보이는 경우에는 P_{ow} 값(부록 4)을 기초로 한 평가 기법을 사용하여 K_d 값을 예측하는 방법이 대안으로 사용될 수 있다. 이 방법은 특히 P_{ow} 가 20

미만이며 낮은 흡착율을 가진 극성 화합물질과 P_{ow} 가 10^4 를 초과하는 친유성이며 흡착율이 높은 화합물질에 유용하다.

2.6 흡착시험

2.6.1 시험조건

- (1) 실험실 온도는 가능하면 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 사이의 일정한 온도를 유지한다.
- (2) 원심분리기는 용액에서 크기가 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 이상인 입자를 제거할 수 있는 조건을 갖춰야 한다. $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 은 최소 고체 입자에 대한 기준이며, 고체와 콜로이드 입자를 구분하는 경계이다. 원심분리기 조건은 부록 5를 참조한다.
- (3) 원심분리 장치로 입경 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 이상 입자를 제거할 수 없는 경우, 원심분리기와 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 필터를 갖춘 여과기를 함께 사용한다. 단 필터는 불활성 물질로 만들어져, 시험 물질에 손실이 없는 것을 사용한다. 또한 여과하는 동안 시험 물질의 손실이 없다는 것을 확인해야 한다.

2.6.2 1 단계 시험 : 예비 시험

2.6.2.1 최적 토양/용액 비율 선택

- (1) 두 종류 토양을 각각 3 종류의 토양/용액 비율로 맞추어 총 6 종류의 시험군을 시험한다. 사용되는 토양은 유기 탄소 함량이 높지만 점토 함량이 낮은 토양과 유기 탄소 함량이 낮지만 점토 함량이 높은 토양이다. 토양/용액 비율은 시험 시설에 따라 다를 수 있으며 일반적으로 아래와 같다.

- 토양 50 g + 수용액 50 cm^3 (비율 1 : 1)
- 토양 10 g + 수용액 50 cm^3 (비율 1 : 5)
- 토양 2 g + 수용액 50 cm^3 (비율 1 : 25)

- (2) 시험에 사용하는 토양의 양은 시험실 시설과 분석 방법에 따라 다를 수 있다. 그러나 신뢰할 수 있는 결과를 얻기 위한 최소량은 1 g 이며, 일반적으로 최소한 2 g 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- (3) 시험 물질이 염화칼슘 용액에서 안정한지와 시험 용기 표면에 흡착되는지 여부를 확인하기 위해, 토양을 넣지 않고 시험물질만 첨가된 0.01 M 염화칼슘 용

액을 1 개 만들어 대조군으로 사용한다. 대조군은 모든 시험 절차를 시료와 동일하게 처리한다.

(4) 시험물질을 넣지 않고 총 부피가 50 cm^3 인 0.01 M 염화칼슘 용액에 동일한 양의 토양을 넣은 공시료를 토양 당 1 개씩 만들어 모든 시험을 동일하게 처리한다. 이 시료는 시험과정에서 방해 물질이나 오염된 토양을 발견하기 위한 바탕시료로 사용한다.

(5) 대조군과 바탕시료를 포함한 모든 시험은 적어도 2 개 이상 만들어 실시한다.

(6) 기본적으로 예비 시험과 본시험은 같은 방법을 사용한다.

(7) 시험용 토양과 용액 사이에 평형상태가 되도록 0.01 M 염화칼슘 용액 45 cm^3 에 풍건토양시료를 넣은 후 12 시간 이상 미리 진탕시킨다. 진탕이 끝난 시료는 최종 부피를 50 cm^3 로 맞추기 위해, 시험 물질 저장표준용액을 일정량 첨가한다. 평형상태 전 용액의 특성이 변화되는 것을 가능한 최소화하려면, 첨가되는 표준용액의 부피는 액상 최종 부피인 50 cm^3 의 10 % 이내로 해야 한다. 또한 투입된 시험물질의 초기 농도(C_0)는 적어도 검출한계보다 100 배 이상 높아야 한다. 이렇게 시험물질의 초기농도를 설정하여야 시험 중 토양에 시험물질의 90 % 이상이 흡착되어도 정확한 측정을 할 수 있으며, 나중에 흡착 등온선을 결정할 수 있다. 또한 초기 물질 농도(C_0)는 용해도 한계의 50 %를 초과하지 않는 것이 바람직하다.

- 저장용액 농도(C_{st})의 농도 계산은 아래와 같이 한다 :

- 검출한계가 $0.01\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이고, 흡착율을 90 %로 가정 할 경우, 투입되는 시험 물질의 초기 농도는 $1\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 로 해야 한다.
- 투입되는 최대 표준용액 부피를 총 액상 부피 50 cm^3 의 10 %라고 가정하면, 5 cm^3 이므로 저장용액 농도는 $10\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이 돼야 한다. 이 농도는 검출 한계보다 1,000 배 높은 값이다.

(8) 이온화 가능한 물질에서는 액상의 pH가 전체 흡착 과정에서 중요한 역할을 하기 때문에, 토양이 들어있는 시험용액에 시험물질을 넣기 전과 넣은 다음의 pH를 측정해야 한다.

(9) 흡착 평형상태에 도달할 때까지 혼합물을 진탕한다. 평형 시간은 화학물질과 토양의 종류에 따라 다르지만 일반적으로 24 시간이면 충분하다. 예비 시험에서는 4 시간, 8 시간, 24 시간, 48 시간으로 구분하여 시료를 채취할 수 있으나, 시험실 일정과 분석 시간을 고려해서 수행한다.

(10) 수용액에 함유된 시험 물질을 분석하는 방법은 아래와 같이 2 가지가 있으며, 시험 수행인이 상황에 맞는 방법을 선택한다. 병렬 방법이 직렬 방법보다 시험적으로 더 번거롭지만 결과를 수학적 처리하기에는 더 간단하다(부록 6).

- 병렬 방법 : 토양/용액 비율이 똑같은 시료를 흡착 열역학 계산에 필요한 시간 간격 수만큼 만든다. 예를 들어 원심분리 후 첫 번째 시료의 액상을 가능한 최대한 회수한 후 4 시간 뒤에 측정한다. 그리고 8시간 뒤에 두 번째 시료의 액상, 24 시간 후 세 번째 시료의 액상을 측정한다.

- 직렬 방법 : 토양/용액 비율이 같은 2 개의 시료를 만든 후, 상을 분리하기 위해 정해진 시간간격으로 원심분리를 한다. 원심분리가 끝난 시료는 상등액을 일부 분취해 분석을 하며, 나머지 부분을 가지고 시험을 계속한다. 토양/용액 비율에 높은 변화를 일으키지 않으며, 흡착에 필요한 용질의 질량을 감소시키지 않기 위해서는 분취한 총 부피가 용액 전체 부피의 1 %를 초과하면 안 된다.

(11) 흡착율 ' A_t '는 초기 명목 농도와 시료채취 시점(t_i)에서 측정한 농도를 바탕으로 계산한 후, 바탕 시험 값으로 보정을 한다. 평형이 안정한 상태에 도달한 것을 추정하기 위해서, A_t 와 시간을 함수로 하는 그래프(그림 1, 부록 6)를 만든다. 경우에 따라서는 액상의 시험 물질 농도(C_{aq}^{ads})와 시간을 함수로 하는 그래프도 사용할 수 있다. 평형상태에서의 K_d 값도 계산한다. 이 K_d 값을 근거로, 흡착율이 최소 20 %이상이 되고 보통 50 %이상이 되도록 적절한 토양/용액 비율을 그림 1에서 선택한다. 적용 가능한 방정식과 그래프 작성 원리는 부록 6에 수록하였다.

2.6.2.2. 흡착을 위한 평형시간, 평형상태에서 흡착된 시험 물질의 양

(1) A_t 나 C_{aq}^{ads} 와 시간을 함수로 하는 그래프를 이용하여 흡착 평형상태 도달여부와 평형상태에서 흡착된 시험 물질의 양을 추정할 수 있다. 평형 시간은 시험계

가 안정한 상태에 도달하는데 필요한 시간을 말한다.

- (1) 어떤 토양에서 안정되는 시점이 없이 꾸준한 증가가 관측되는 경우는 생분해와 같은 복잡한 요인이나 느린 확산 속도가 그 원인이다. 생분해 현상은 살균한 토양 시료로 시험을 반복하면 확인할 수 있다. 이런 경우에도 정점에 도달하지 않으면, 시험조건(온도, 진탕 시간, 양/용액 비율)을 적절히 수정하면서, 다른 요인을 찾아봐야 한다. 평형상태에 도달하지 못한 경우, 시험을 다음단계로 계속 진행할지의 여부는 결정해야 한다.

2.6.2.3 시험 용기 표면 흡착여부 및 시험 물질의 안정도

- (1) 시험 용기 표면에 대한 시험 물질의 흡착여부와 물질의 안정도에 관한 정보는 대조군 시료를 분석하여 얻는다. 분석 방법의 표준 오차보다 많은 손실이 생기는 것은 반응과정의 비생물학적 분해나 시험 용기 표면의 흡착에 의한 것이다. 일정량의 적절한 용매로 용기 벽을 깨끗이 세척한 후 세척한 용액에서 시험 물질을 분석하면, 이 두 현상의 차이를 알 수 있다. 시험 용기 표면에서 흡착이 관찰되지 않는 경우, 손실은 시험 물질의 비생물적 분해 때문에 생긴 것이다. 반면에 흡착이 관찰되는 경우에는 시험 용기 재질을 바꿔야 한다. 중요한 점은 이 시험으로 얻은 시험 용기 표면의 흡착에 관한 자료를 직접 외삽 하여 토양/용액 비율 시험에 적용하면 안 된다는 것이다. 이런 흡착현상은 토양이 있는 경우 일반적으로 줄어든다.
- (2) 시험 물질의 안정도에 관한 추가 정보는 시간 변화에 따른 전체 물질 수지를 결정하면 얻을 수 있다. 즉 액상, 토양, 용기 벽을 모두 분석하여 시험 물질의 양을 구한 다음 처음에 투입 된 양과 비교한다. 첨가된 시험 화학물질의 질량과 분석에서 얻은 질량의 차이는 분해 또는 증발되었거나, 추출되지 않은 양이다. 물질 수지를 결정하려면 시험 기간 내에 흡착 평형상태에 도달해야 한다.
- (3) 물질 수지는 평형상태에서 토양 당 20 % 이상(개개는 50 % 이상) 소모가 되는 토양/용액 비율과 토양에 대해 결정된다. 48 시간 경과 후 마지막 시료를 원심분리와 여과를 통해 액상을 분리한 후 분석하면서 비율을 찾는 시험이 끝난다. 액상의 회수율은 가능한 높아야 하므로 최소한 추출상수가 95 % 이상인 적절한 추

출 용매를 토양에 첨가하여 추출한다. 최소한 2 번 연속 추출하는 것이 권장된다. 토양과 시험 용기 추출물에 함유된 시험 물질의 양을 정량 한 후 물질 수지를 계산한다(방정식 11 참조). 시험 물질의 회수율이 90 % 이하인 경우, 전체 시험 시간동안 시험 물질이 불안정한 것으로 간주한다. 하지만 시험 물질의 불안정성을 고려하면서 시험을 계속 진행할 수 있다. 이런 경우 본 시험에서는 모든 상에 대해 분석하는 것이 권장된다.

2.6.3 2 단계 시험 : 선별시험

2.6.3.1 주어진 농도에서 시험 물질의 흡착 열역학 계산

- (1) 표 1의 기준에 따라 선택한 5 개의 토양을 사용한다. 예비 연구에 사용된 토양의 일부 혹은 전체를 시험용 5 개 토양에 포함하면 유리하다. 예비 연구에서 시험이 끝난 토양에 대해서는 2 단계를 반복할 필요가 없다.
- (2) 예비 시험 결과를 바탕으로 평형 시간, 토양/용액 비율, 토양 시료의 무게, 토양과 접촉하는 액상의 부피, 용액에 함유된 시험 물질의 농도를 결정한다. 2 시간, 4 시간, 6 시간, 8 시간, 10 시간(가능할 경우 포함), 24 시간 진탕 후 분석하는 것이 좋다. 화학물질의 평형 시간이 길어지는 경우, 진탕 시간을 최대 48 시간까지 늘릴 수 있다. 하지만 분석 시간은 유연하게 고려한다.
- (3) 결과의 편차를 평가하기 위해 각 시험(1 개의 토양과 1 개의 용액)은 적어도 2 번 이상 실시하며 모든 시험은 1 개의 바탕 시험을 같이 한다. 바탕 시험군은 시험 물질을 함유하지 않고, 토양과 0.01 M 염화칼슘 용액으로만 이루어져 있는데, 바탕 시험군의 무게와 부피는 정상시험군과 똑같이 처리한다. 0.01 M 염화칼슘 용액의 시험 물질만 함유한 대조군 시료도 같은 절차로 시험한다.
- (4) 흡착율은 각 조사시점 A_{ti} 와 시간 간격 $A_{\Delta ti}$ 를 사용하여 계산하며, 시간을 함수로 하는 그래프로 나타낸다. 평형상태의 분배 계수 K_d 와 유기 탄소 표준 흡착 계수 K_{oc} 도 계산한다.

2.6.3.2 계산된 흡착 열역학 시험 결과 검토

- (1) 토양의 흡착 행동을 설명하는 선형 K_d 값은 일반적으로 정확하므로, 토양에 함유된 화학물질의 고유한 이동성을 표현한다. 예를 들어 K_d 값이 $1\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ 이하인

일반 화학물질은 정성적으로 이동하는 것으로 여겨진다. 또한 K_{oc} 값과 DT-50의 관계를 근거한 침출 분류기준과 K_{oc} 값을 바탕으로 한 이동성 분류기준 도 있다.

(2) 가장 좋은 토양/용액 비율인 1 : 1을 사용하는 경우에도, 액상의 농도가 감소하면 $0.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이하의 K_d 값은 정확하게 추정할 수 없다. 이런 경우에는 토양상과 용액을 모두 분석해야 한다.

(3) 정확한 K_d 값을 얻을 수 있으면 Freundlich 흡착 등온식을 사용하여 토양에서 시험물질의 흡착성과 이동성을 계산한다. 간접법을 사용하여 K_d 값과 토양/용액 비율을 곱한 값이 0.3을 초과하거나, 직접법을 사용하여 K_d 값과 토양/용액 비율을 곱한 값이 0.1을 초과하면 정확한 값을 결정할 수 있다.

2.6.4 3 단계 시험 : 흡착 및 탈착 등온방정식 결정시험

2.6.4.1 흡착등온선

(1) 100 배 범위 안에서 5 개의 시험 물질 농도를 사용한다. 농도의 선택은 물 용해도와 시험에서 수용액에 남을 평형 농도를 고려해야 한다. 시험하는 동안에는 각 토양별로 시험 토양/용액 비율을 유지해야 한다. 흡착 시험은 1 단계 시험에서 흡착량을 구하는 방법과 동일하며, 다른 점은 2 단계 시험에서 결정된 평형단계에 도달하였을 때 액상을 단 한번 분석한다는 것이다. 평형상태의 액상농도를 결정하며, 흡착되는 양은 용액 상에서 시험물질이 감소한 양을 이용해 계산하거나, 직접 방법으로 계산한다. 토양의 단위 용량 당 흡착된 양은 시험물질의 평형 농도 함수로 나타낸다.

(2) 이제까지 제안된 수학적 흡착 모델 중, 흡착 과정을 설명하는데 Freundlich 등온선이 가장 널리 사용된다. 단 Freundlich 흡착 계수(K_F) 값은 같은 단위로 표시되는 경우에만, 다른 물질에 대한 K_F 값과 비교가 가능하다.

2.6.4.2 탈착 열역학

(1) 이 시험의 목적은 화학물질이 가역적으로 혹은 비가역적으로 토양에 흡착되는지를 조사하기 위한 것이다. 탈착 과정도 토양에 함유된 화학물질의 거동에 중요한 역할을 하기 때문에, 이 정보는 중요하다. 또한 탈착 자료는 컴퓨터에 입력해, 침출 및 용출에 대한 모의시험에 사용된다. 탈착 시험이 필요할 경우 정확한 K_d

값을 결정하여야 한다.

- (2) 시험방법은 흡착 열역학 시험과 같이 병렬 방법과 직렬 방법 2 가지가 있으며, 시험 수행인이 상황에 맞게 선택한다.
- (3) 병렬 방법 : 탈착 시험을 위해 선택한 각 토양에 대해, 탈착 열역학 시험에 필요한 시간 간격 수만큼, 같은 토양/용액 비율로 시료를 만든다. 대개는 흡착 열역학 시험과 같은 시간 간격을 사용하지만, 완전한 탈착 평형 도달을 위하여 총 시간을 적절하게 늘릴 수 있다. 모든 시험(1 개의 토양과 1 개의 용액)에 1 개의 바탕 시험군을 같이 한다. 바탕 시험군은 시험 물질을 함유하지 않고, 토양과 0.01 M 염화칼슘 용액으로만 이루어져 있는데, 바탕 시험군의 무게와 부피는 정상시험군과 똑같이 처리한다. 0.01 M 염화칼슘 용액의 시험 물질만 함유한 대조군 시료도 같은 절차로 시험한다. 2 단계 시험에서 언급한 방법과 같게 흡착 평형에 도달할 때까지, 용액과 토양 혼합물을 진탕한다. 진탕이 끝나면 원심분리로 상을 분리하며, 이때 액상을 가능한 한 많이 제거한다. 제거된 용액의 양 만큼 시험 물질을 함유하지 않은 0.01 M 염화칼슘 용액을 넣은 후 새로운 혼합물을 다시 진탕한다. 예를 들자면 2 시간이 경과한 후 첫 번째 시료의 액상을 가능한 한 완벽하게 회수하여 측정한다. 2 번째 시료는 4 시간 후, 3 번째 시료는 6 시간 후 각각 회수하여 측정하며, 탈착 평형이 될 때까지 계속한다.
- (4) 직렬 방법 : 흡착 열역학 시험을 한 후, 혼합물은 원심분리를 통해 액상을 가능한 한 많이 제거한다. 제거된 용액의 양 만큼 시험 물질을 함유하지 않은 0.01 M 염화칼슘 용액을 넣은 후 새로운 혼합물을 다시 평형에 이를 때까지 진탕한다. 상을 분리하기 위해 정해진 시간간격으로 원심분리를 한다. 원심분리가 끝난 시료는 상등액을 일부 분취해 분석을 하며, 나머지 부분을 가지고 시험을 계속한다. 토양/용액 비율에 높은 변화를 일으키지 않으며, 흡착에 필요한 용질의 질량을 감소시키지 않기 위해서는 분취한 총 부피가 용액 전체 부피의 1 %를 초과하면 안 된다. 토양/용액 비율을 일정하게 유지하기 위해, 분취한 양과 같은 양의 0.01 M 염화칼슘 용액을 혼합물에 첨가하고, 다음 시간 간격 때까지 계속 진탕한다.

- (5) 탈착율은 각 조사시점 D_{ti} 와 시간 간격 $D_{\Delta ti}$ 를 사용하여 계산하며, 시간을 함수로 하는 그래프로 나타낸다. 평형상태의 탈착계수 K_{des} 도 계산한다.
- (6) 탈착율 D_{ti} 및 흡착율 A_{ti} 를 시간과 함수로 하는 그래프로 흡착 과정의 가역성을 추정할 수 있다. 만일 탈착 평형에 도달하는 시간이 흡착 평형 시간의 2 배이며, 탈착된 양이 흡착된 양의 75 % 이상인 경우, 이 흡착은 가역적인 것으로 간주된다.

2.6.4.3 탈착 등온선

- (1) Freundlich 탈착 등온선은 흡착 등온선 시험에서 사용한 토양에 대해 결정한다. 탈착시험은 탈착 열역학 시험방법과 동일하며 다른 점은 탈착평형단계에 도달하였을 때 액상을 단 한번 분석한다는 것이다. 그런 다음 탈착된 시험 물질의 양을 계산한다. 탈착 평형상태에서 토양에 흡착된 채로 남아있는 시험 물질의 양은 용액에 함유된 시험물질의 평형 농도에 대한 함수로 나타낸다(부록 6).

III. 시험결과 계산

분석 결과는 표로 정리된다(부록 7 참조). 표에서는 개별 측정값과 평균값이 제공되며, 흡착 등온선은 그래프로 나타낸다. 계산은 아래의 방식을 따른다. 시험 목적을 위해, 수용액 1 cm³의 무게를 1 g로 간주한다. 토양/용액 비율 단위는 w/w 또는 w/vol 로 나타낸다.

1. 흡착

- 1.1 시험 물질이 안정하고, 많은 양이 용기에 흡착되지 않은 경우 다음 방정식에 따라 각 시점 t_i 에서 흡착율 A_{ti} 값을 계산한다.

$$A_{t_i} = \frac{m_s^{ads} \cdot 100}{m_0} (\%) \quad (4)$$

여기서,

A_{ti} = 임의시점 t_i 에서 흡착율 (%)

$m_s^{ads}(t_i)$ = 시점 t_i 에서 토양에 흡착되는 시험 물질의 질량 (μg)

m_0 = 시험 초기에 시험관에 있는 시험 물질의 질량 (μg)

1.2 분배 계수 K_d 는 다음의 식으로 계산한다.

$$K_d = \frac{C_s^{ads}(eq)}{C_{aq}^{ads}(eq)} = \frac{m_s^{ads}(eq)}{m_{aq}^{ads}(eq)} \frac{V_0}{m_{soil}} \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) \quad (5)$$

여기서,

$C_s^{ads}(eq)$ = 흡착 평형에서 토양에 흡착된 물질의 함량($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

$C_{aq}^{ads}(eq)$ = 흡착 평형에서 액상에 함유된 물질의 질량 농도($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) : 이
농도는 바탕 시험군으로 얻은 값을 고려해, 분석으로 결정한다.

$m_s^{ads}(eq)$ = 흡착 평형에서 토양에 흡착된 시험 물질의 질량(μg)

$m_{aq}^{ads}(eq)$ = 흡착 평형에서 용액에 함유된 시험 물질의 질량(μg)

m_{soil} = 건조 질량기준의 토양 상의 양(g)

V_0 = 토양과 접촉하는 액상의 초기 부피(cm^3)

1.3 A_{eq} 와 K_d 의 관계는 다음 식으로 주어진다.

$$K_d = \frac{A_{eq}}{100 - A_{eq}} \cdot \frac{V_0}{m_{soil}} \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) \quad (6)$$

여기서,

A_{eq} = 흡착 평형상태에서 흡착율(%)

1.4 유기 탄소 표준 흡착 계수 K_{oc} 는 분배 계수 K_d 와 토양 시료의 유기 탄소 함량과 관련 있다.

$$K_{oc} = K_d \cdot \frac{100}{\%_{oc}} \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) \quad (7)$$

여기서,

$\%_{oc} =$ 토양 시료에 함유된 유기 탄소 $\%(g \cdot g^{-1})$

K_{oc} 는 주로 토양이나 퇴적물에 함유된 유기 탄소와 물 사이에서 주로 비극성 유기 화합물의 분배 특정을 나타내는 대표적인 값이다. 화합물의 흡착은 흡착하는 고체의 유기물 함량과 관련이 있는데, 유기물의 상당 부분을 차지하는 부식성 분은 유래와 기원이 달라 흡착용량이 다르다. 이러한 부식성분의 특성에 따라 K_{oc} 값도 달라진다.

2. 흡착 등온선

2.1 Freundlich 흡착 등온선 방정식은 평형상태에서 흡착된 시험 물질의 양과 용액 속에 함유된 시험 물질의 농도의 함수이다. 분석 값은 흡착 계산과 같은 방법으로 처리하며, 각 시험관에서 흡착 시험 후 토양에 흡착된 시험 물질의 함량 $[C_s^{ads}(eq)]$, 그밖에는 x/m 으로 표시됨]을 계산한다. 평형을 얻었다고 가정하고, $C_s^{ads}(eq)$ 를 평형 값으로 표시한다.

$$C_s^{ads}(eq) = \frac{m_s^{ads}(eq)}{m_{soil}} = \frac{[C_0 - C_{aq}^{ads}(eq)] \cdot V_0}{m_{soil}} \quad (\mu g \cdot g^{-1}) \quad (8)$$

2.1 Freundlich 흡착 방정식은 식 (9)와 같으며, 선형으로 나타내면 식(10)과 같다.

$$C_s^{ads}(eq) = K_F^{ads} \cdot C_{aq}^{ads}(eq)^{\frac{1}{n}} \quad (\mu g \cdot g^{-1}) \quad (9)$$

$$\log C_s^{ads}(eq) = \log K_F^{ads} + \frac{1}{n} \cdot \log C_{aq}^{ads}(eq) \quad (10)$$

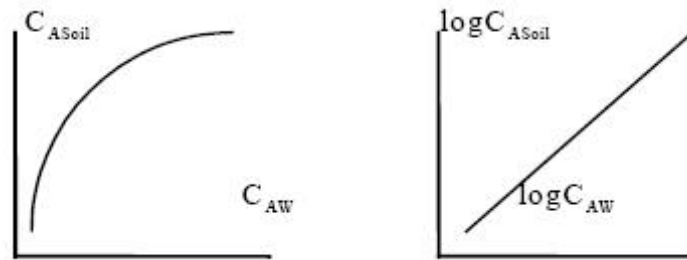
여기서,

K_F^{ads} = Freundlich 흡착 계수 ; $1/n = 1$ 인 경우 단위는 $cm^3 \cdot g^{-1}$ 이며, 다른 모든 경우에는 K_F^{ads} 단위 $[\mu g^{1-(1/n)}(cm^3)^{1/n}g^{-1}]$ 에서 기울기 $1/n$ 을 따로 나타낸다.

n = 회귀 상수 ; $1/n$ 범위는 일반적으로 0.7 ~ 1.0 사이이며, 이것은 흡착자료가 약간 비선형이라는 것을 의미한다.

식 (9)와 (10)은 그래프로 나타낼 수 있으며, $K_{ads_F}^{ads}$ 값과 $1/n$ 값은 식 (10)을 사용하여 회귀 분석으로 계산한다. \log 방정식의 상관 계수 r^2 도 계산한다. 그림 2는 Freundlich 흡착 정규 곡선 및 선형 그림의 예이다.

그림 2 Freundlich 흡착 정규 곡선 및 선형 그림



3. 물질 수지

3.1 흡착에 대한 물질 수지는 식 (11)과 같이 계산한다. m_E 는 토양과 시험 용기 표면에서 유기 용매로 추출한 시험 화학물질 질량의 합에 해당한다.

$$MB = \frac{(V_{rec} \cdot C_{aq}^{ads}(eq) + m_E) \cdot 100}{V_0 \cdot C_0} \quad (\%) \quad (11)$$

여기서,

MB = 물질 수지 (%)

m_E = 2 단계로 토양과 시험 용기 벽에서 추출한 시험 물질의 총 질량 (μg)

C_0 = 토양과 접촉하는 시험 용액의 초기 질량 농도 ($\mu g \cdot cm^{-3}$)

V_{rec} = 흡착 평형 후, 회수된 상등액의 부피 (cm^3)

3.2 용매가 물과 완전히 혼합되는 경우, 데이터 처리를 다르게 해야 한다. 이런 용매를 사용했을 경우 용매 추출로 회수된 물질의 양을 결정할 때 탈착시험에 있는 방법을 적용할 수 있다. 용매가 물과 혼합이 잘 안 되는 경우에는 회수된 양을 확인해야 한다.

4. 탈착

4.1 탈착율은 아래의 식 (12)를 이용하여 계산한다. 병렬 및 직렬 방법에 사용되는 탈착율 D_{ti} 계산에 관한 상세한 정보는 부록 6에 수록하였다.

$$D_{t_i} = \frac{m_{aq}^{des}(t_i)}{m_s^{ads}(eq)} \cdot 100 \quad (\%) \quad (12)$$

여기서,

D_{ti} = 일정 시점 t_i 에서 탈착율(%)

$m_{aq}^{des}(t_i)$ = 일정 시점 t_i 에서 토양에서 탈착된 시험 물질의 질량(μg)

$m_s^{ads}(eq)$ = 흡착 평형에서 토양에 흡착된 시험 물질의 질량(μg)

4.2 평형 탈착 계수 K_{des} 는 아래의 식 (13)을 이용하여 계산한다. 탈착된 물질의 총량($m_{aq}^{des}(eq)$)의 계산에 대한 세부내용은 부록 6의 탈착 부분에 수록하였다. 탈착 시험에 앞서 흡착시험을 병렬 방법으로 실행하는 경우, 식 (13)의 부피 V_T 는 V_0 와 같다고 간주한다.

$$K_{des} = \frac{m_s^{ads}(eq) - m_{aq}^{des}(eq)}{m_{aq}^{des}(eq)} \frac{Y_T}{m_{soil}} \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) \quad (13)$$

여기서,

K_{des} = 탈착 계수($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

$m_{aq}^{des}(eq)$ = 탈착 평형에서 토양에서 탈착된 시험 물질의 총 질량(μg)

V_T = 탈착 열역학 시험을 하는 동안 토양과 접촉하는 액상의 총 부피(cm^3)

5. 탈착 등온선

5.1 각 시험관에서 탈착 평형단계에 토양에 흡착된 후 남아있는 물질의 함량은 아래의 식 (14)와 같이 계산한다. 식 (14)에서 사용되는 $m_{aq}^{des}(eq)$ 는 식 (15)와 같이 정의된다.

$$C_s^{des}(eq) = \frac{m_s^{ads}(eq) - m_{aq}^{des}(eq)}{m_{soil}} \quad (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (14)$$

$$m_{aq}^{des}(eq) = m_m^{des}(eq) \cdot \frac{V_0}{V_r^F} - m_{aq}^A \quad (\mu\text{g}) \quad (15)$$

여기서,

$C_s^{des}(eq)$ = 탈착 평형에서 토양에 흡착된 후 남아있는 시험 물질의 함량($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

$m_m^{des}(eq)$ = 탈착 평형에서 액상에서 분석으로 결정한 물질의 질량(μg)

m_{aq}^A = 불완전한 부피 교체 때문에, 흡착 평형에서 남은 시험 물질의 질량(μg)

$m_{aq}^{ads}(eq)$ = 흡착 평형에서 용액 속에 함유된 물질의 질량(μg)

$m_{aq}^A = m_{aq}^{ads}(eq) \cdot [(V_0 - V_R)/V_0]$ (16)

V_r^F = 탈착 평형에서 시험 물질의 측정을 위해 시험관에서 취한 용액의 부피(cm^3)

V_R = 흡착 평형을 얻은 후 시험관에서 제거한 후, 같은 부피의 0.01 M 염화칼슘 용액으로 교체한 상등액의 부피(cm^3)

5.2 Freundlich 탈착 등온선 방정식은 식 (17)과 같으며 선형으로 나타내면 식(18)과 같다.

$$C_s^{des}(eq) = K_F^{des} \cdot C_{aq}^{des}(eq)^{1/n} \quad (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (17)$$

$$\log C_s^{des}(eq) = \log K_F^{des} + 1/n \cdot \log C_{aq}^{des}(eq) \quad (18)$$

여기서,

K_F^{des} = Freundlich 탈착 계수

n = 회귀 상수

$C_{aq}^{des}(eq)$ = 탈착 평형에서 액상 물질의 질량 농도($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

식 (17)과 (18)은 그래프로 나타낼 수 있으며, K_F^{des} 값과 $1/n$ 값은 식 (18)을 사용하여 회귀 분석으로 계산한다. Freundlich 흡착 또는 탈착의 log 지수 ($1/n$) 값

이 1인 경우, Freundlich 흡착 또는 탈착 결합 상수(K_F^{ads} 와 K_F^{des})는 각각 흡착, 탈착 평형상수(K_d 와 K_{des})와 같으며, C_s 와 C_{aq} 를 함수로 하는 그래프를 그리면, 직선이 된다. log 지수가 1이 아닌 경우, C_s 와 C_{aq} 를 함수로 하는 그래프를 그리면, 직선이 되지 않아, 흡착 및 탈착 상수가 등온선에 따라 변한다.

IV. 시험결과의 보고

1. 결과의 처리

시험이 종료되면 적절한 통계적 방법을 사용하여 결과를 산출하도록 하며, 보고서에는 통계적 방법을 명시하여야 한다.

2. 시험결과의 보고

시험결과를 보고할 때는 아래의 내용이 포함되어야 한다.

2.1 시험기관의 명칭 및 소재지

2.2 시험책임자 및 담당자 성명

2.3 시험물질

(1) 화학물질의 명칭(CAS 번호, 일반명, 상품명)

(2) 입수처, 입수일

(3) 순도 또는 불순물

2.4 토양 시료에 대한 정보

(1) 시료채취 지역의 지리학적 정보(위도, 경도)

(2) 채취 날짜

(3) 토양의 용도(즉, 농업용 토양, 숲, 등)

(4) 채취 깊이

(5) 토성 (모래, 미사, 점토 함량)

2.5 시험조건

(1) 시험용 토양 : pH 값(0.01 M 염화칼슘 용액에서), 유기 탄소 함량, 유기 물질 함량, 질소 함량, C/N 비율, 양이온 치환 용량(mmol/kg), 토양 시료의 수집 및

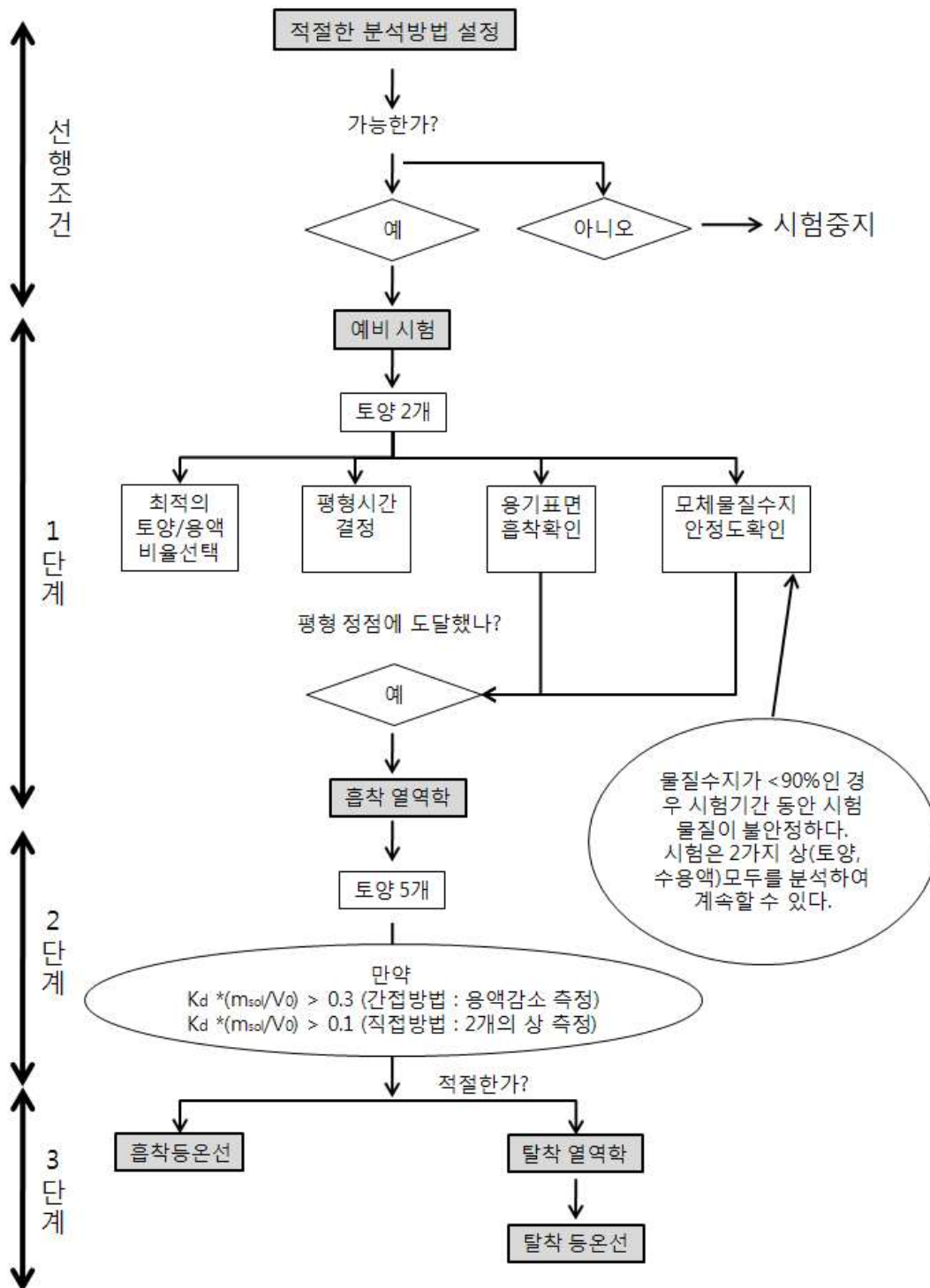
저장과 관련된 모든 정보

- (2) 기타정보. 가능하다면, 시험 물질의 흡착/탈착에 대한 해석과 관련 있는 모든 정보
- (3) 각 매개변수를 결정할 때 사용한 참고 방법
- (4) 적절한 시험 물질에 관한 정보
- (5) 시험 온도
- (6) 원심분리 조건
- (7) 시험 물질을 분석하기 위해 사용한 분석 절차
- (8) 시험 물질 표준 용액 조제를 위해 사용한 모든 용매의 타당성

2.6 시험결과

- (1) 계산에 적용한 수정사항에 대한 설명
- (2) 양식(부록 7) 및 그래프에 따른 데이터
- (3) 시험 결과를 해석할 때 도움이 될 수 있는 모든 정보 및 관찰

부록 1. 시험 계획



부록 2. 정의 및 단위

기호	정의	단위
A_{ti}	시간 포인트 t_i 에서 흡착율	%
A_{eq}	흡착 평형에서 흡착율	%
$m_{s}^{ads}(t_i)$	시간 포인트 t_i 에서 토양에 흡착되는 시험 물질의 질량	μg
$m_{s}^{ads}(\Delta t_i)$	시간 간격 Δt_i 동안 토양에 흡착된 시험 물질의 질량	μg
$m_{s}^{ads}(eq)$	흡착 평형에서 토양에 흡착된 시험 물질의 질량	μg
m_0	시험 초기에 시험 시험관 속의 존재하는 시험 물질의 질량	μg
$m_m^{ads}(t_i)$	시간 포인트 t_i 에서 분할 검액(v_a^A)으로 측정된 물질의 질량	μg
$m_{aq}^{ads}(eq)$	흡착 평형에서 용액에 함유된 시험 물질의 질량	μg
m_{soil}	토양의 건조 질량으로 표시된 토양 상의 양	g
C_{st}	시험 물질 표준용액의 질량 농도	$\mu g \cdot cm^{-3}$
C_0	토양과 접촉하는 시험 용액의 초기 질량 농도	$\mu g \cdot cm^{-3}$
$C_{aq}^{ads}(t_i)$	분석이 실행되는 시간 t_i 에서 액상 물질의 질량 농도	$\mu g \cdot cm^{-3}$
$C_s^{ads}(eq)$	흡착 평형에서 토양에 흡착된 물질의 함량	$\mu g \cdot g^{-1}$
$C_{aq}^{ads}(eq)$	흡착 평형에서 액상에 함유된 물질의 질량 농도	$\mu g \cdot cm^{-3}$
V_0	토양과 접촉하는 액상의 초기 부피	cm^3
v_a^A	시험 물질을 측정하는 분할 검액의 부피	cm^3
K_d	흡착 분배 계수	$cm^3 \cdot g^{-1}$
K_{oc}	유기 탄소 표준 흡착 계수	$cm^3 \cdot g^{-1}$
K_{om}	유기 물질 표준 분배 계수	$cm^3 \cdot g^{-1}$
K_F^{ads}	Freundlich 흡착 계수	$\mu g^{[1-(1/n)]} (cm^3)^{(1/n)} g^{-1}$
$1/n$	Freundlich 지수	
D_{ti}	시간 포인트 t_i 에서 탈착율	%
$D_{\Delta ti}$	시간 간격 Δt_i 에 해당하는 탈착율	%
K_{des}	평형 탈착 계수	$cm^3 \cdot g^{-1}$
K_F^{des}	K_F^{des} = Freundlich 탈착 계수	$\mu g^{[1-(1/n)]} (cm^3)^{(1/n)} g^{-1}$
$m_{aq}^{des}(t_i)$	시간 포인트 t_i 에서 토양에서 탈착된 시험 물질의 질량	μg
$m_{aq}^{des}(\Delta t_i)$	시간 Δt_i 동안 토양에서 탈착된 시험 물질의 질량	μg
$m_m^{des}(eq)$	탈착 평형에서 액상에서 분석으로 결정한 물질의 질량	μg

$m_{aq}^{des}(eq)$	탈착 평형에서 토양에서 탈착된 시험 물질의 총 질량	μg
$m_s^{des}(\Delta t_i)$	시간 간격 Δt_i 후 토양에 흡착된 뒤 남아있는 물질의 질량	μg
m_{aq}^A	불완전한 부피 교체 때문에, 흡착 평형에서 남은 시험 물질의 질량	μg
$C_s^{des}(eq)$	탈착 평형에서 토양에 흡착된 후 남아있는 시험 물질의 함량	$\mu g \cdot g^{-1}$
$C_{aq}^{des}(eq)$	탈착 평형에서 액상 물질의 질량 농도	$\mu g \cdot cm^{-3}$
V_T	직렬 방법으로 실행하는 탈착 열역학 시험을 하는 동안 토양과 접촉하는 액상의 총 부피	cm^3
V_R	흡착 평형을 얻은 후 시험관에서 제거한 후, 같은 부피의 0.01M 염화칼슘 용액으로 교체한 상등액의 부피	cm^3
V_a^D	직렬 방법으로 실행하는 흡착 열역학 시험을 하는 시간 (i) 동안, 분석 목적으로 시료채취 한 분할 검액의 부피	cm^3
V_r^i	탈착 열역학 시험에서(병렬 방법), 시험 물질 측정을 위한 시험관에서 취한 용액의 부피	cm^3
V_r^F	탈착 평형에서 시험 물질의 측정을 위해 시험관에서 취한 용액의 부피	cm^3
MB	물질 수지	%
m_E	2단계로 토양과 시험 용기 벽에서 추출한 시험 물질의 총 질량	μg
V_{rec}	흡착 평형 후, 복원된 상등액의 부피	cm^3
P_{ow}	옥탄올/물 분배 계수	
pKa	해리 상수	
S_w	물 용해도	$g \cdot l^{-1}$

부록 3. 흡착 결과의 정확도에 대한 분석 방법의 정확도 및 농도 변화의 영향

다음 표를 보면, 초기 질량($m_0 = 110 \mu\text{g}$)과 용액에 함유된 시험 물질의 평형 농도 $[m^{\text{ads}}_{\text{aq}}(\text{eq}) = 100 \mu\text{g}]$ 의 차가 매우 작아, 평형 농도 측정 에러가 5 %인 경우, 토양에 흡착된 물질의 질량 $[m^{\text{ads}}_{\text{s}}(\text{eq})]$ 계산 에러는 50 %이고, K_d 값 계산 에러는 52.4 %인 것을 알 수 있다.

토양의 양 $m_{\text{soil}} = 10 \text{ g}$

용액의 부피 $V_0 = 10 \text{ cm}^3$

	$m^{\text{ads}}_{\text{aq}}(\text{eq})$ (μg)	$C^{\text{ads}}_{\text{aq}}(\text{eq})$ ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	R	$m^{\text{ads}}_{\text{s}}(\text{eq})^*$ (μg)	$C^{\text{ads}}_{\text{s}}(\text{eq})$ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^\ddagger	K_d^*	R^\ddagger
$m_0 = 110 \mu\text{g}$ 혹은 $C_0 = 1.100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$	A = 9 %							
	100	1.000	실제 값	10	1.00	실제 값	1	
	101	1.010	1 %	9	0.90	10 %	0.891	10.9 %
	105	1.050	5 %	5	0.50	50 %	0.476	52.4 %
	109	1.090	9 %	1	0.10	90 %	0.092	90.8 %
	A = 55 %							
	50.0	0.500	실제 값	60.0	6.00	실제 값	12.00	
	50.5	0.505	1 %	59.5	5.95	0.8 %	11.78	1.8 %
	52.5	0.525	5 %	57.5	5.75	4.0 %	10.95	8.8 %
	55.0	0.550	10 %	55.0	5.50	8.3 %	10.00	16.7 %
	A = 99 %							
	1.100	0.011	실제 값	108.9	10.89	실제 값	990	
	1.111	0.01111	1 %	108.889	10.88	0.01 %	980	1.0 %
	1.155	0.01155	5 %	108.845	10.8845	0.05 %	942	4.8 %
	1.21	0.0121	10 %	108.790	10.8790	0.10 %	899	9.2 %

$$m^{\text{ads}}_{\text{s}}(\text{eq}) = m_0 - m^{\text{ads}}_{\text{aq}}(\text{eq})$$

$$C^{\text{ads}}_{\text{s}}(\text{eq}) = [C_0 - C^{\text{ads}}_{\text{aq}}(\text{eq})]V_0/m_{\text{soil}}$$

$$K_d = [m^{\text{ads}}_{\text{s}}(\text{eq})/m^{\text{ads}}_{\text{aq}}(\text{eq})]V_0/m_{\text{soil}}$$

$m^{\text{ads}}_{\text{s}}(\text{eq})$ = 평형에서 토양 상에 함유된 시험 물질의 질량(μg)

$m^{\text{ads}}_{\text{aq}}(\text{eq})$ = 평형에서 액상 시험 물질의 질량(μg)

$C^{\text{ads}}_{\text{s}}(\text{eq})$ = 평형에서 토양 상에 함유된 시험 물질의 함량($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

$C^{\text{ads}}_{\text{aq}}(\text{eq})$ = 평형에서 액상 시험 물질의 질량 농도($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

R = $m^{\text{ads}}_{\text{aq}}(\text{eq})$ 를 결정할 때 분석 에러

R^\ddagger = 분석 에러 R 때문에 계산된 에러

부록 4. K_d 값 추정 기술

- 추정 기술로 P_{ow} 값(12, 39, 63 ~ 68), 물 용해도 데이터(12, 19, 21, 39, 68 ~ 73), 혹은 역상 HPLC(74 ~ 76)를 이용해 얻은 극성 데이터와의 상호 관계를 근거해, K_d 값을 예측할 수 있다. 표 1 및 2에서 볼 수 있는 값은 아래의 방정식으로 계산한 K_{oc} 값 혹은 K_{om} 값과, 그리고 간접적으로 이 방정식을 이용해 계산한 K_d 값이다.

$$K_{oc} = K_d \cdot 100 / \%_{oc} \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$$

$$K_{om} = (K_d / 1.724)(100 / \%_{oc}) \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$$

- 이 상호 관계의 개념은 다음 2 개의 가정에 근거한다.

2.1 물질의 흡착에 영향을 주는 것은 주로 토양의 유기 물질이다.

2.2 관련 있는 상호 관계는 주로 비극성이다.

2.3 결과적으로, 상호 관계 2.1은 극성 물질에 적용할 수 없거나, 어느 정도만 적용할 수 있다. 토양의 유기 물질 함량이 매우 작은 경우, 상호 관계 2.2는 적용할 수 없다(12). 또한 P_{ow} 와 흡착 사이에 만족스러운 상호 관계를 관찰했다할지라도, 물 용해도와 흡착 정도 사이의 상호 관계와 같은 정도는 될 수 없다(19, 21). 이제까지의 연구는 모순이 많다.

- 흡착 분배 계수와 옥탄올-물 분배 계수의 상호 관계에 대한 일부의 예와, 흡착 분배 계수와 물 용해도의 상호 관계에 대한 일부의 예가 표 1 및 2에 각각 주어진다.

표 1 흡착 분배 계수와 옥탄올-물 분배 계수의 상호 관계에 대한 예.

화합물	상호 관계	작자
치환 요소	$K_{om} = 0.69 + 0.52 \cdot \log P_{ow}$	Briggs (1981) (Ref. 39)
방향족 염소 화합물	$K_{oc} = -0.779 + 0.904 \cdot \log P_{ow}$	Chiou <i>et al.</i> (1983) (Ref. 65)
다양한 살충제	$\log K_{om} = 4.4 + 0.72 \cdot \log P_{ow}$	Gerstl and Mingelgrin (1984) (Ref. 66)
방향족 탄화수소	$K_{oc} = -2.53 + 1.15 \cdot \log P_{ow}$	Vowles and Mantoura (1987) (Ref. 67)

표 2 흡착 분배 계수와 물 용해도의 상호 관계에 대한 예.

화합물	상호 관계	작자
다양한 살충제	$\log K_{om} = 3.8 - 0.561 \cdot \log S_w$	Gerstl and Mingelgrin (1984) (Ref. 66)
지방족/방향족 염소 물질	$K_{om} = (4.040 \pm 0.038) - (0.557 \pm 0.012) \cdot \log S_w$	Chiou <i>et al.</i> (1979) (Ref. 70)
a-naphthol	$\log K_{oc} = 4.273 - 0.0686 \cdot \log S_w$	Hasset <i>et al.</i> (1981) (Ref. 71)
지방족/방향족 고리 물질	$\log K_{oc} = -1.405 - 0.921 \cdot \log S_w - 0.00953(mp - 25)$	Karickhoff (1981) (Ref. 72)
다양한 화합물	$K_{oc} = 2.75 - 0.45 \cdot \log S_w$	Moreale van Blade (1982) (Ref. 73)

OECD 시험 지침서 초안 “HPLC를 사용한 토양 및 하수 찌꺼기에 대한 흡착 계수(K_{oc}) 추정”, 1997년 7월

부록 5. 원심분리 조건을 규정하기 위한 계산

1. 원심분리 시간은 구형 입자라는 가정 하에, 다음 식과 같이 주어진다.

$$t = (9/2)[\eta/\omega^2 r_p^2(\rho_s - \rho_{aq})]\ln(R_b/R_t) \quad (1)$$

식을 간략하게 만들기 위해, 모든 매개변수는 SI 단위가 아니다(g, cm).

여기서,

$$\omega = \text{회전 속도}(2\pi \cdot \text{rpm}/60)(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$\text{rpm} = \text{분당 회전수}$$

$$\eta = \text{용액의 점도}(\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

$$r_p = \text{입자의 반경}(\text{cm})$$

$$\rho_s = \text{고체의 밀도}(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$$

$$\rho_{aq} = \text{용액의 밀도}(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$$

$$R_t = \text{원심분리기 회전자부터 원심분리기 시험관 속 용액의 위까지의 거리}(\text{cm})$$

$$R_b = \text{원심분리기 회전자부터 원심분리기 시험관 바닥까지의 거리}(\text{cm})$$

$$R_b - R_t = \text{원심분리기 시험관 속 토양/용액 혼합물의 길이}(\text{cm})$$

완전한 분리를 위해, 일반적으로 계산 값의 2 배를 사용한다.

2. 용액의 점도(η)와 밀도(ρ_{aq})를 25 °C에서 물의 점도와 밀도와 같게 고려하는 경우, 방정식 (1)을 더 간략하게 만들 수 있다. 그러므로 $\eta = 8.95 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이고, $\rho_{aq} = 1.0 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이다.

그리고 원심분리 시간은 방정식 (2)로 주어진다.

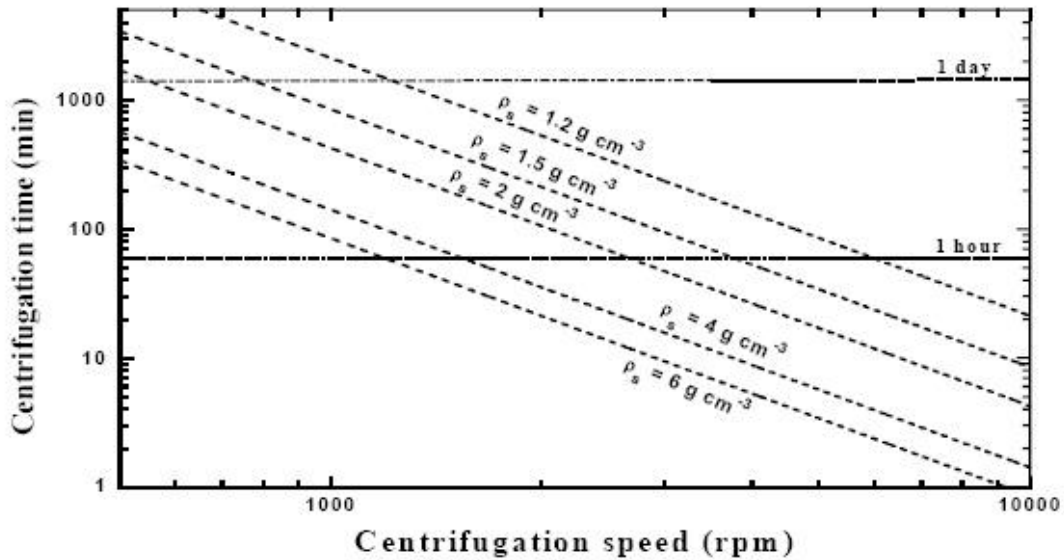
$$t = \{3.7/[(\text{rpm})^2 \cdot r_p^2(\rho_s - 1)]\}\ln(R_b/R_t) \quad (2)$$

3. 방정식 (2)를 보면, 원심분리 조건, 즉 특정 크기(여기선 0.1 μm 의 반경)를 가진 입자를 분리시키기 위한 시간(t)과 속도(rpm)를 규정할 때, 2 개의 매개변수가 중요하다는 것이 확실하다. 2 개의 매개변수는 토양의 밀도와 원심분리기 시험관($R_b - R_t$) 속 혼합물의 길이, 즉 용액의 위부터 시험관의 바닥까지 토양 입자가 커버하는 거리다. 정해진 부피에 대해, 시험관 반경의 제공에 따라, 시험관 속 혼합물의 길이는 다르다.

4. 그림 1은 다른 토양 밀도(ρ_s)(그림 1a)와 원심분리기 시험관 속 혼합물의 다른 길이(그림 2a)에 대해, 원심분리 시간(t)/원심분리 속도(rpm)의 변화를 나타낸다. 그림 1a에서, 고체 밀도의 영향이 분명한 것처럼 보인다. 예로, 전형적인 원심분리 속도 3,000 rpm에서, 고체 밀도 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 에 대해, 원심분리 시간은 약 240 분이지만, 고체 밀도 $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 에 대해서는 원심분리 시간이 50 분밖에 안 된다. 유사한 방법으로 그림 1b에서, 전형적인 원심분리 속도 3,000 rpm에서, 혼합물 길이 10 cm에 대해, 원심분리 시간은 50 분이지만, 혼합물 길이 1 cm에 대해서는 원심분리 시간이 7 분밖에 안 된다. 하지만 짧은 길이를 요구할 수 있는 원심분리와, 원심분리 후 상을 분리할 때 시험 수행인이 취급하기 쉬운 점에서 최적의 관계를 찾아내는 것이 중요하다.
5. 게다가 그래프용액 상을 분리하는 시험 조건을 규정할 때 예상되는 3 번째 ‘가상상(pseudo-phase)’인 콜로이드를 고려하는 것이 중요하다. 크기가 $0.2 \mu\text{m}$ 이하인 이 입자들은 고체 현탁 물질에 함유된 물질의 전체 흡착 메커니즘에 중요한 영향을 미칠 수 있다. 위에서 설명한 것처럼 원심분리를 하는 경우, 콜로이드가 액상에 남아있어, 액상과 함께 분석해야 한다. 그러므로 이 입자들의 영향에 관한 정보를 잃는다. 시험을 실행하는 시험실에 초원심분리기 혹은 한외여과 설비가 있는 경우, 콜로이드에 대한 물질의 흡착을 포함해, 토양에 함유된 물질의 흡착/탈착에 대해 더욱 깊이 연구할 수 있다. 이런 경우, 3 개의 상(토양, 콜로이드, 용액)을 분리하기 위해, 60,000 rpm의 초원심분리기 혹은 공극률이 100,000 돌턴(dalton)인 필터가 달린 초여과 설비를 사용해야 한다. 3 개의 상에 대한 물질 분석을 하기 위해, 앞으로 설명할 시험 절차도 이에 맞게 수정해야 된다.

그림 1a. 다른 토양 밀도(ρ_s)에 대한, 원심분리 시간(t) 對 원심분리 속도(rpm)의 변화.

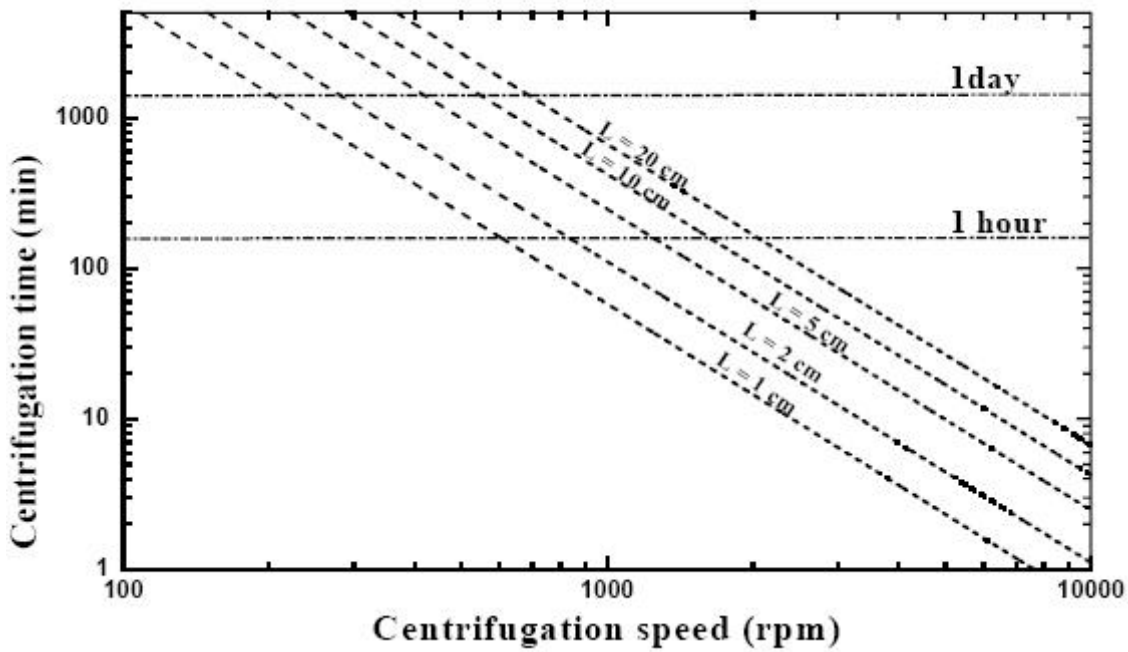
25 °C에서, $R_t = 10 \text{ cm}$, $R_b - R_t = 10 \text{ cm}$, $\eta = 8.95 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\rho_s = 1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$



Centrifugation time(min) ; 원심분리 시간(분)

Centrifugation speed(rpm) ; 원심분리 속도(rpm), 1 day ; 하루, 1 hour ; 1 시간

그림 1b. 원심분리기 시험관($R_b - R_t = L$) 속 혼합물의 다른 길이에 대한, 원심분리 시간(t) 對 원심분리 속도(rpm)의 변화. 25 °C에서, $R_t = 10 \text{ cm}$, $\eta = 8.95 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\rho_{\text{aq}} = 1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho_s = \text{이에 대} \cdot \text{cm}^{-3}$

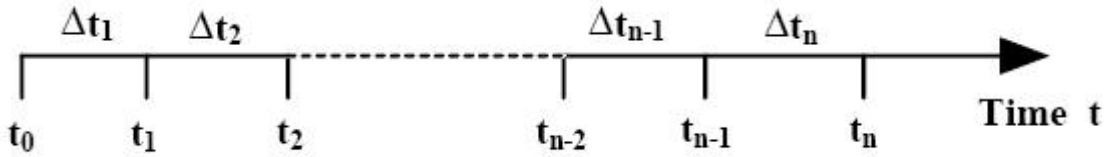


Centrifugation time(min) ; 원심분리 시간(분)

Centrifugation speed(rpm) ; 원심분리 속도(rpm)

부록 6. 흡착 'A(%)' 및 탈착 'D(%)'의 계산

시험절차의 시간 계획은 다음과 같다.



Time(t); 시간(t)

모든 계산에서 시험 물질은 안정하고, 용기 벽에 많은 양이 흡착되지 않는다고 가정한다.

1. 흡착 'A(%)'

1.1 병렬 방법

흡착율은 다음 방정식에 따라, 각 시간 포인트(t_i)에서, 각 시험 시험관(i)에 대해 계산한다.

$$A_{ti} = m_{s}^{ads}(t_i) \cdot 100 / m_0 \quad (\%) \quad (1)^\ddagger$$

이 방정식의 항은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$m_0 = C_0 \cdot V_0 \quad (\mu g) \quad (2)$$

$$m_{s}^{ads}(t_i) = m_0 - C_{aq}^{ads}(t_i) \cdot V_0 \quad (\mu g) \quad (3)$$

여기서,

A_{ti} = 시간 포인트 t_i 에서 흡착율 (%)

$m_{s}^{ads}(t_i)$ = 시간 포인트 t_i 에서 토양에 흡착되는 시험 물질의 질량 (μg)

m_0 = 시험 초기에 시험 시험관속의 존재하는 시험 물질의 질량 (μg)

C_0 = 토양과 접촉하는 시험 용액의 초기 질량 농도 ($\mu g \cdot cm^{-3}$)

$C_{aq}^{ads}(t_i)$ = 분석할 때 시간 t_i 에 액상에 함유된 물질의 질량 농도($\mu g \cdot cm^{-3}$). 이 농도는 바탕 시험군에 의해 주어진 값을 고려한 분석으로 결정한다.

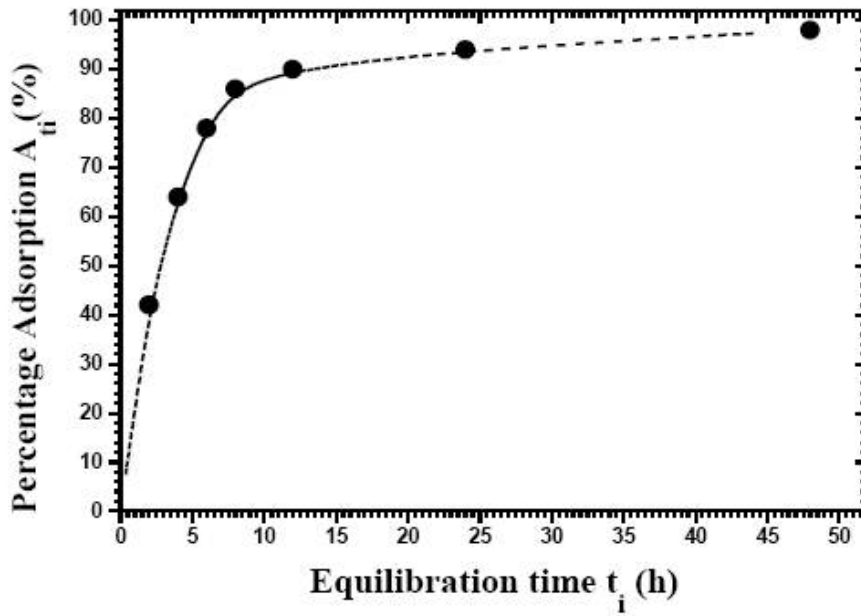
V_0 = 토양과 접촉하는 시험 물질의 초기 부피(cm^3)

흡착율 A_{ti} 혹은 $C_{aq}^{ads}(t_i)$ 값과 시간으로 그래프를 만드는데, 시간은 수착 평형을 얻은 후 결정한다. 이런 그래프의 예가 그림 1 및 2에 각각 주어진다.

‡ 직접 및 간접 방법에 다 적용할 수 있는 방정식. 다른 모든 방정식은 간접 방법에만

적용할 수 있다.

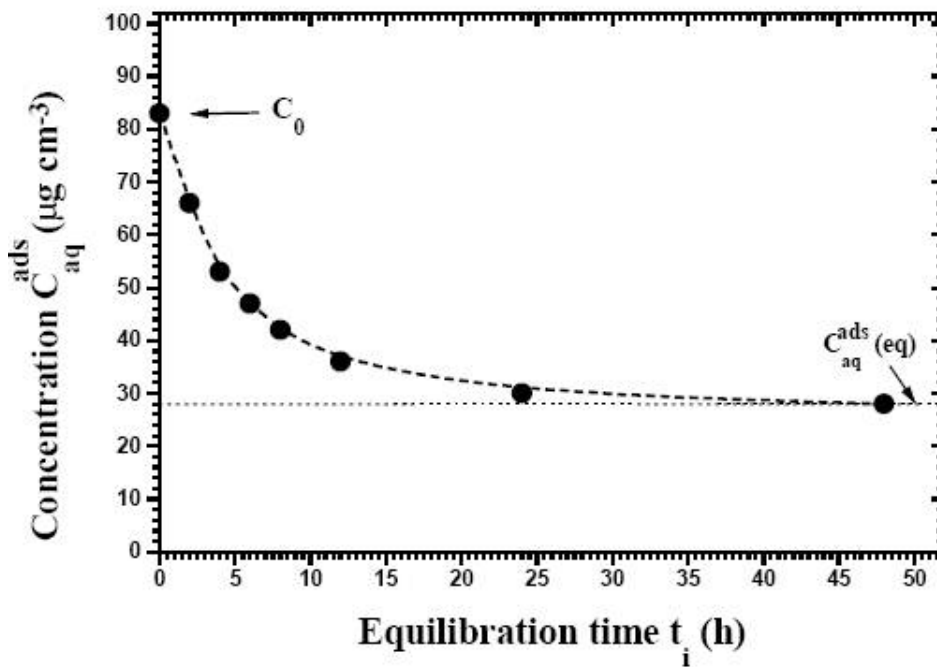
그림 1. 흡착 평형 그래프



Percentage Adsorption(%) ; 흡착율(%)

Equilibration time t_i (h) ; 평형 시간 t_i (시간)

그림 2. 액상(C_{aq})에 함유된 시험 물질의 질량 농도 對 시간 그래프



Concentration $C_{aq}^{ads}(\mu g \cdot cm^{-3})$; 농도 $C_{aq}^{ads}(\mu g \cdot cm^{-3})$, Equilibration time $t_i(h)$; 평형 시간 $t_i(시간)$

1.2 직렬 방법

다음 방정식은 특정 시간 간격으로, 적은 양의 분할 검액에 함유된 시험 물질을 측정할 때, 흡착 절차의 실행을 고려한 방정식이다.

1.2.1 각 시간 간격 동안, 토양에 흡착되는 물질의 양은 다음과 같이 계산한다.

(1) 첫 번째 시간 간격 $\Delta t_1 = t_1 - t_0$ 에 대해

$$m_s^{ads}(\Delta t_1) = m_0 - m_m^{ads}(t_1)(V_0/v_a^A) \quad (4)$$

(2) 두 번째 시간 간격 $\Delta t_2 = t_2 - t_1$ 에 대해

$$m_s^{ads}(\Delta t_2) = m_m^{ads}(t_1)(V_0/v_a^A) - m_m^{ads}(t_2)[(V_0 - v_a^A)/v_a^A] \quad (5)$$

(3) 세 번째 시간 간격 $\Delta t_3 = t_3 - t_2$ 에 대해

$$m_s^{ads}(\Delta t_3) = m_m^{ads}(t_2)[(V_0 - v_a^A)/v_a^A] - m_m^{ads}(t_3)[(V_0 - 2 v_a^A)/v_a^A] \quad (6)$$

(3) n 번째 시간 간격 $\Delta t_n = t_n - t_{(n-1)}$ 에 대해

$$m_s^{ads}(\Delta t_n) = m_m^{ads}(t_{(n-1)})[(V_0 - (n-2)v_a^A)/v_a^A] - m_m^{ads}(t_n)[(V_0 - (n-1)v_a^A)/v_a^A] \quad (7)$$

1.2.2 각 시간 간격 $A_{\Delta t_i}$ 에서 흡착율은 다음 방정식을 사용해 계산한다.

$$A_{\Delta t_i} = [m_s^{ads}(\Delta t_i)/m_0]100 \quad (\%) \quad (8)^\dagger$$

반면에, 흡착율(A_{t_i})은 시간 포인트 t_i 에서 다음 방정식으로 주어진다.

$$A_{t_i} = [\sum_{j=\Delta t_i}^{\Delta t_i} m_s^{ads}(j)/m_0]100 \quad (\%) \quad (9)^\dagger$$

흡착율 A_{t_i} 혹은 $A_{\Delta t_i}$ (연구의 필요에 따라) 값과 시간으로 그래프를 만드는데, 시간은 수작 평형을 얻은 후 결정한다.

1.2.3 평형 시간 t_{eq} 에서

(1) 토양에 흡착된 시험 물질의 질량은 다음과 같다.

$$m_s^{ads}(eq) = \sum_{\Delta t_i=1}^n m_s^{ads}(\Delta t_i) \quad (10)^\dagger$$

(2) 용액에 함유된 시험 물질의 질량은 다음과 같다.

n

$$m_s^{ads}(eq) = m_0 - [\sum_{\Delta ti=1} m_s^{ads}(\Delta ti)] \quad (11)^\ddagger$$

(3) 평형에서 흡착율은 다음과 같다.

$$A_{eq} = (m_s^{ads}(eq)/m_0)100 \quad (\%) \quad (12)^\ddagger$$

‡ 직접 및 간접 방법에 다 적용할 수 있는 방정식. 다른 모든 방정식은 간접 방법에만 적용할 수 있다.

위에서 사용한 매개변수들은 다음과 같이 정의한다.

$m_s^{ads}(\Delta t_1), m_s^{ads}(\Delta t_2), \dots, m_s^{ads}(\Delta t_n)$ = 각 시간 간격 $\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_n$ 에서 토양에 흡착되는 물질의 양(μg).

$m_s^{ads}(t_1), m_s^{ads}(t_2), \dots, m_s^{ads}(t_n)$, = 각 시간 포인트 t_1, t_2, \dots, t_n 에서 분할 검액 (v_a^A)으로 측정된 물질의 양(μg).

$m_s^{ads}(eq)$ = 흡착 평형에서 토양에 흡착된 물질의 양(μg).

$m_{aq}^{ads}(eq)$ = 흡착 평형에서 용액 속에 함유된 물질의 양(μg).

v_a^A = 시험 물질을 측정할 때 분할 검액의 부피 (cm^3).

$A_{\Delta ti}$ = 시간 간격 Δti 에 해당하는 흡착율(%).

A_{eq} = 흡착 평형에서 흡착율(%).

2. 탈착 'D(%)'

탈착 열역학 시험이 시작되는 시간 t_0 은, 시험 물질 용액이 최대로 복원되는 부피가 같은 부피의 0.01 M 영화칼슘 용액으로 교체되는 순간으로 고려된다.

2.1 병렬 방법

2.1.1 시간 포인트 t_i 에서, 시험관 $i(V_i^r)$ 에서 취한 액상에 함유된 시험 물질의 질량

을 측정하고, 탈착된 질량을 다음 방정식에 따라 계산한다.

$$m_{aq}^{des}(t_i) = m_m^{des}(t_i)(V_0/V_r^i) - m_{aq}^A \quad (13)$$

흡착 평형에서 $t_i = t_{eq}$ 이므로, $m_{aq}^{des}(t_i) = m_{aq}^{des}(eq)$ 가 된다.

시간 간격(Δt_i) 동안 탈착된 시험 물질의 질량은 다음 방정식으로 주어진다.

$$m_{aq}^{des}(\Delta t_i) = m_{aq}^{des}(t_i) - \sum_{j=1}^{i-1} m_{aq}^{des}(j) \quad (14)$$

2.1.1 흡착율은 다음과 같이 계산한다.

(1) 방정식의 시간 포인트 t_i 에서

$$D_{ti} = [m_{aq}^{des}(t_i)/m_s^{ads}(eq)]100 \quad (\%) \quad (15)$$

(2) 방정식의 시간 간격(Δt_i) 동안

$$D_{\Delta ti} = [m_{aq}^{des}(\Delta t_i)/m_s^{ads}(eq)]100 \quad (\%) \quad (16)$$

여기서,

D_{ti} = 시간 포인트 t_i 에서 탈착율(%)

$D_{\Delta ti}$ = 시간 간격 Δt_i 에 해당하는 탈착율(%)

$m_{aq}^{des}(t_i)$ = 시간 포인트 t_i 에서 탈착되는 시험 물질의 질량(μg)

$m_{aq}^{des}(\Delta t_i)$ = 시간 간격 Δt_i 동안 탈착되는 시험 물질의 질량(μg)

$m_m^{des}(t_i)$ = 분석하는 동안 취한 용액의 부피 V_r^i 로, 시간 t_i 에서 분석으로 측정
한 시험 물질의 질량(μg)

m_{aq}^A = 완벽하지 않은 부피 치환 때문에 흡착 평형에서 남은 시험 물질의 질
량(μg)

$$m_{aq}^A = m_{aq}^{ads}(eq)[(V_0 - V_R)/V_0] \quad (17)$$

$m_{aq}^{ads}(eq)$ = 흡착 평형에서 용액 속 시험 물질의 질량(μg)

V_R = 흡착 평형을 얻은 후, 시험관에서 제거되고, 같은 부피의 0.01M 염화칼
슘 용액으로 치환된 상등액의 부피(cm^3)

V_r^i = 탈착 열역학 시험에서, 시험 물질 측정을 위해 시험관(i)에서 취한 용액
의 부피(cm^3)

탈착율 D_{ti} 혹은 $D_{\Delta ti}$ (연구의 필요에 따라) 값과 시간으로 그래프를 만드는데,
시간은 흡착 평형을 얻은 후 결정한다.

2.2 직렬 방법

2.2.1 다음 방정식은 특정 시간 간격으로, 적은 양의 액상 분할 검액(v_a^A)에 함유된 시험 물질을 측정할 때, 이전의 흡착 절차의 실행을 고려한 방정식이다(2.1.13 직렬 방법 섹션 참조). 흡착 열역학 시험 후 시험관에서 제거된 상등액의 부피가 같은 부피의 0.01 M 염화칼슘 용액(V_R)으로 치환되고, 탈착 열역학 시험 동안 토양(V_T)과 접촉하는 액상의 총 부피는 변하지 않고 다음 방정식으로 주어진다고 가정한다.

$$V_T = V_0 - \sum_{i=1}^n v_a^A(i) \quad (18)$$

2.2.2 시간 포인트 t_i 에서

(1) 시험 물질의 질량은 적은 양의 분할 검액(v_a^D)으로 측정하고, 탈착된 질량은 다음 방정식에 따라 계산한다.

$$m_{aq}^{des}(t_i) = m_m^{des}(t_i)(V_T/v_a^D) - m_{aq}^A\{[V_T - (i - 1)v_a^D]/V_T\} \quad (19)$$

(2) 흡착 평형에서, $t_i = t_{eq}$ 이므로, $m_{aq}^{des}(t_i) = m_{aq}^{des}(eq)$ 이다.

(3) 탈착율 D_{ti} 는 다음 방정식으로 계산한다.

$$D_{ti} = [m_{aq}^{des}(t_i)/m_s^{ads}(eq)]100 \quad (\%) \quad (20)$$

2.2.3 시간 간격 Δt_i 에서

(1) 각 시간 간격 동안 흡착된 물질의 양은 다음과 같이 계산한다.

첫 번째 시간 간격 $\Delta t_1 = t_1 - t_0$ 에 대해

$$m_{aq}^{des}(\Delta t_1) = m_m^{des}(t_1)(V_T/v_a^D) - m_{aq}^A \text{이고}$$

$$m_s^{des}(t_1) = m_s^{aq}(eq) - m_{aq}^{des}(\Delta t_1) \text{이다.} \quad (21)$$

두 번째 시간 간격 $\Delta t_2 = t_2 - t_1$ 에 대해

$$m_{aq}^{des}(\Delta t_2) =$$

$$m_m^{des}(t_2)(V_T/v_a^D) - m_{aq}^{des}(\Delta t_1)[(V_T - v_a^D)/V_T] - m_{aq}^A[(V_T - v_a^D)/V_T] \text{이고}$$

$$m_s^{des}(t_2) = m_s^{aq}(eq) - [m_{aq}^{des}(\Delta t_1) + m_{aq}^{des}(\Delta t_2)] \text{이다.} \quad (22)$$

n 번째 시간 간격 $\Delta t_n = t_n - t_{(n-1)}$ 에 대해

$$m_s^{des}(\Delta t_n) =$$

$$m^{\text{des}}_m(t_n)(V_T/v^D_a) - m^A_{\text{aq}}\{[V_T - (n-1)v^D_a]/V_T\}$$

$$- \sum_{i=1, n \neq 1}^{n-1} \{[V_T - (n-i)v^D_a]/V_T\} m^{\text{des}}_{\text{aq}}(\Delta t_i) \text{이고}$$

$$m^{\text{des}}_s(t_n) = m^{\text{des}}_s(\text{eq}) - \sum_{i=1, n \neq 1}^n m^{\text{des}}_{\text{aq}}(\Delta t_i) \text{이다.} \quad (23)$$

(2) 마지막으로 각 시간 간격 $D_{\Delta t_i}$ 에서 탈착율은 다음 방정식을 사용해 계산한다.

$$D_{\Delta t_i} = [m^{\text{des}}_{\text{aq}}(\Delta t_i)/m^{\text{ads}}_s(\text{eq})]100 \text{ (%) } \quad (24)$$

반면에 시간 포인트 t_i 에서 탈착율 D_{t_i} 는 다음 방정식으로 주어진다.

$$D_{t_i} = m^{\text{des}}_s(t_n) = \left[\sum_{j=\Delta t_i}^{\Delta t_i} m^{\text{des}}_{\text{aq}}(j)/m^{\text{ads}}_s(\text{eq}) \right] 100 \text{ (%) } \quad (25)$$

위에서 사용된 매개변수는 다음과 같이 정의된다.

$m^{\text{des}}_s(\Delta t_1), m^{\text{des}}_s(\Delta t_2), \dots, m^{\text{des}}_s(\Delta t_n)$ = 각 시간 간격 $\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_n$ 후, 토양에 흡착되고 남은 물질의 질량(μg)

$m^{\text{des}}_{\text{aq}}(\Delta t_1), m^{\text{des}}_{\text{aq}}(\Delta t_2), \dots, m^{\text{des}}_{\text{aq}}(\Delta t_n)$ = 각 시간 간격 $\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_n$ 동안, 탈착된 시험 물질의 질량(μg)

$m^{\text{des}}_m(t_1), m^{\text{des}}_m(t_2), \dots, m^{\text{des}}_m(t_n)$ = 각 시간 t_1, t_2, \dots, t_n 에서 분할 검액(v^D_a)으로 측정된 물질의 질량(μg)

V_T = 직렬 방법으로 실행되는 탈착 열역학 시험을 하는 동안 토양과 접촉하는 액상의 총 부피(cm^3)

m^A_{aq} = 완벽하지 않은 부피 치환 때문에 흡착 평형에서 남은 시험 물질 질량(μg)

$$m^A_{\text{aq}} = \{[V_0 - \sum_{i=1}^n v^A_a(i)] - V_R\} / [V_0 - \sum_{i=1}^n v^A_a(i)] m^{\text{ads}}_{\text{aq}}(\text{eq}) \quad (26)$$

V_R = 흡착 평형을 얻은 후 제거되고, 같은 부피의 0.01 M 염화칼슘 용액으로 치환된

$$v_a^D = \frac{\text{상등액의 부피}(\text{cm}^3)}{\text{직렬 방법 실행되는 탈착 열역학 시험을 하는 동안, 분석 목적으로 시험관(i)에서 취한 분할 검액의 부피}(\text{cm}^3)}$$

$$v_a^D \leq 0.02V_T \quad (27)$$

부록 7. 토양의 흡착/탈착: 데이터 보고서 양식

시험 되는 물질 :

시험 되는 토양 :

토양의 건조 질량 함량(105 °C, 12 시간) :%

온도 :°C

1. 분석 방법의 타당성

토양의 무게	g	
토양: 건조 질량	g	
염화칼슘 용액의 부피	cm ³	
최종 용액의 공칭 농도	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
최종 용액의 분석 농도	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	

사용된 분석 방법 원리 :

분석 방법의 보정 :

시험 되는 물질 :

시험 되는 토양 :

토양의 건조 질량 함량(105 °C, 12 시간) :%

온도 :°C

따른 분석 방법 간접 ☐ 병렬 ☐ 직렬 ☐

직접 ☐

2. 흡착 시험 : 시험 시료

	기호	단위	평형 시간	평형 시간	평형 시간	평형 시간	평형 시간	평형 시간	평형 시간
시험관 번호									
토양 무게		g							
토양: 건조 질량	m_{soil}	g							
무게를 단 토양 속 물의 부피 (계산)	V_{WS}	cm ³							
토양 평형을 위한 0.01M 염화칼 슘의 부피		cm ³							
표준용액의 부피		cm ³							
토양과 접촉하는 액상의 총 부 피	V_0	cm ³							
시험 용액 초기 농도	C_0	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$							
시험 초기 시험 물질의 질량	m_0	μg							
교반 및 원심분리 후									
간접 방법									
병렬 방법									
바탕 시험군 수정을 포함한 액 상에 함유된 시험 물질의 농도	$C_{\text{ads}}^{\text{aq}}(t_i)$	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$							
병렬 방법									
분할 검액(V_a^A)으로 측정한 시험 물질의 질량	$m_{\text{m}}^{\text{ads}}(t_i)$	μg							
직접 방법									
토양에 흡착된 시험 물질의 질 량	$m_{\text{s}}^{\text{ads}}(t_i)$	μg							
흡착 계산									
흡착	A_{t_i}	%							
	$A_{\Delta t_i}$	%							
평균									
흡착 계수	K_d	cm ³ ·g ⁻¹							
평균									
흡착 계수	K_{oc}	cm ³ ·g ⁻¹							
평균									

시험 되는 물질 :

시험 되는 토양 :

토양의 건조 질량 함량(105 °C, 12 시간) :%

온도 :°C

3. 흡착 시험 : 바탕 시험군 및 대조군

	기호	단위	바탕 시험군		바탕 시험군		대조군	
시험관 번호								
토양 무게	g						0	0
무게를 단 토양에 함유된 물의 양(계산)	cm ³							
참가된 0.01M 염화칼슘 용액의 부피	cm ³							
첨가된 시험 물질 표준용액의 부피	cm ³	0	0					
액상의 총 부피(계산)	cm ³							
액상에 함유된 시험 물질의 초기 농도	μg·cm ⁻³							
교반 및 원심분리 후								
액상의 농도	μg·cm ⁻³							

주의 : 필요하면 칼럼을 첨가한다.

시험 되는 물질 :

시험 되는 토양 :

토양의 건조 질량 함량(105 °C, 12 시간) :%

온도 :°C

4. 물질 수지

시험관 번호	기호	단위				
토양 무게	-	g				
토양: 건조 질량	m_{soil}	g				
무게를 단 토양에 함유된 물의 부피(계산)	V_{WS}	ml				
토양 평형을 위한 0.01M 염화칼슘의 부피		ml				
표준용액의 부피		cm^3				
토양과 접촉하는 액상의 총 부피	V_0	cm^3				
시험 용액의 초기 농도	C_0	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$				
평형 시간	-	시				
교반 및 원심분리 후						
바탕 시험군 수정을 포함한 흡착 평형에서 액상에 함유된 시험 물질의 농도	$C_{\text{ads}}^{\text{aq}}(\text{eq})$	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$				
평형 시간	t_{eq}	시				
제거된 액상의 부피	V_{rec}	cm^3				
첨가된 용매의 부피	ΔV	cm^3				
용매로 1차 추출						
용매 속의 시그널 분석기	S_{E1}	변함(var.)				
용매에 함유된 시험 물질 농도	C_{E1}	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$				
토양 및 용기 벽에서 추출한 물질의 질량	m_{E1}	μg				
용매로 2차 회석						
제거된 용매의 부피	ΔV_s	cm^3				
첨가된 용매의 부피	$\Delta V'$	cm^3				
용매로 2차 추출						
용매 상의 시그널 분석기	S_{E2}	변함(var.)				
용매 속 시험 물질의 농도	C_{E2}	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$				
토양 및 용기 벽에서 추출한 물질의 질량	m_{E2}	μg				
2단계로 추출한 시험 물질의 총 질량	m_{E}	μg				
물질 수지	MB	%				

시험 되는 물질 :

시험 되는 토양 :

토양의 건조 질량 함량(105 °C, 12 시간) :%

온도 :°C

5. 흡착 등온선

시험관 번호	기호	단위									
토양 무게	-	g									
토양: 건조 질량	m_{soil}	g									
무게를 단 토양에 함유된 물의 부피 (계산)	V_{ws}	cm^3									
토양 평형을 위한 0.01M 염화칼슘의 부피		cm^3									
첨가된 표준용액의 부피		cm^3									
토양과 접촉하는 액상의 총 부피(계 산)	V_0	cm^3									
용액의 농도	C_0	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$									
평형 시간	-	시									
교반 및 원심분리 후											
바탕 시험군 수정을 포함한 액상에 함유된 시험 물질의 농도	$C_{\text{ads}}^{\text{aq}}(\text{aq})$	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$									
온도		°C									
단위 토양 당 흡착된 질량	$C_{\text{s}}^{\text{ads}}(\text{aq})$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$									

회귀 분석 :

$K_{\text{ads}}^{\text{F}}$ 값 :

1/n 값 :

회귀 계수 r^2 :

시험 되는 물질 :

시험 되는 토양 :

토양의 건조 질량 함량(105 °C, 12 시간) :%

온도 :°C

따른 분석 방법 간접 ☐ 병렬 ☐ 직렬 ☐

6. 탈착 시험

		기호	단위	시간 간격	시간 간격	시간 간격	시간 간격
흡착 단계부터 시작한 시험관 번호							
흡착 평형에서 토양에 흡착된 물질의 질량		$m_{s}^{ads}(eq)$	μg				
제거되고, 0.01M 염화칼슘으로 치환된 액상의 부피		V_R	cm^3				
토양과 접촉하는 액상의 총 부피	PM	V_0	cm^3				
	SM	V_T	cm^3				
완전하지 않은 부피 치환 때문에 흡착 평형에서 남은 시험 물질의 질량		m_{aq}^A	μg				
탈착 열역학							
시간 t_i 부터 탈착된 후, 측정된 물질의 질량		$m_m^{des}(t_i)$	μg				
시험 물질 측정을 위해 시험관(i)에서 취한 용액의 부피	PM	V_r^i	cm^3				
	SM	v_a^D	cm^3				
시간 t_i 에서 토양에서 탈착된 물질의 질량(계산)		$m_{aq}^{des}(t_i)$	μg				
시간 간격 Δt_i 동안 토양에서 탈착된 물질의 질량(계산)		$m_{aq}^{des}(\Delta t_i)$	μg				
탈착율							
시간 t_i 에서 탈착		D_{ti}	%				
시간 간격 Δt_i 에서 탈착		$D_{\Delta ti}$	%				
평형 탈착 계수		K_{des}					

PM : 병렬 방법

SM : 직렬 방법

제20항 액체크로마토그래피법에 의한 토양 및 하수 침전물의 흡착계수 산정 시험

I. 개요

1. 목적

이 시험의 목적은 다양한 범위의 물질의 농도와 흡착 평형에서 토양 혹은 하수 침전물에 존재하는 물질의 흡착 작용을 평가하는 것이다. 흡·탈착 스크리닝시험을 통해 토양의 유기 탄소 함량 (K_{oc})으로 표준화(Normalized)한 흡착계수는 토양과 하수 침전물의 유기물질에 결합하는 화학물질의 결합력을 파악하는 데 필요한 정보를 제공하고자 한다.

2. 정의

2.1 분배계수(K_d) :

시험조건에서 흡착평형에 도달하였을 때 토양상에 있는 물질의 농도($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)를 용액상에 남아있는 물질의 농도($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)로 나눈 값 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

2.2 Freundlich 흡착 계수(K_f) :

Freundlich 흡착 계수 로그값($\log K_f$)은 평형에서 흡착제에 흡착된 시험물질의 양(x/m)에대한 로그값($\log (x/m)$)에서 액상에서 평형 농도 C_{water} 로그값과 흡착 등온선의 기울기곱($(1/n)\log C_{\text{water}}$)을 제한값으로 계산.

2.3 유기탄소 표준흡착계수(K_{oc}) :

분배계수를 토양 중 유기물 양으로 나누어 표준화 한 값($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)을 토양시료 중 유기물 함량(%)으로 나눈 값과 분배계수(K_d)를 곱하여 계산

2.4 기준치의 정확도 :

보통 시험 물질의 흡착계수는 배치 평형법으로 결정한 $\log (+/- 0.5)$ 범위 내에

서 추정할 수 있다(표 1 참조). 사용된 대조물질의 구조가 시험 물질의 구조와 관련 있는 경우, 높은 정확도를 얻을 수 있다.

2.5 반복성 :

적어도 2 번 실험을 실시해 결정해야 한다. 각 측정에서 얻은 $\log K_{oc}$ 값은 $\log 0.25$ 범위 내에 있어야 한다.

2.6 기준치의 재현성 :

2.6.1 HPLC법으로 48 개의 물질(대부분 살충제)을 대상으로 측정한 결과 상관 계수 R 은 0.95로서 토양의 K_{oc} 값에 관한 신뢰할 수 있는 데이터를 얻었다.

2.6.2 시험법에 대한 방법 개선과 타당성을 위해, 11 개 실험실이 참가한 실험실간 비교 시험을 실행 결과는 표 2와 같다.

II. 시험

1. 시험의 준비

1.1 시험물질의 특성

1.1.1 물질의 선택

구조식, 순도, 해리상수(가능하면)를 알아야 한다. 물 및 유기 용매의 용해도, 옥탄올/물 분배계수, 가수분해 특성에 관한 정보는 유용하다.

1.1.2 대조 물질

흡착계수 K_{oc} 와 HPLC로 측정한 시험 물질의 머무름 시간을 연관시키기 위해, $\log K_{oc}/\log k'$ 보정 그래프를 만들기 위해 대조물질이 사용된다. 적어도 예상되는 시험 물질 값 위와 아래에 1 개 이상 있는 6 개의 참고 값을 사용해야 한다. 시험 물질 구조와 관련 있는 대조물질이 없는 경우에는 유사한 구조가 다른 일련의 물질을 선택해야 한다. 사용될 수 있는 물질과 K_{oc} 값 목록이 하수 침전물에 대해서는 표 1에, 토양에 대해서는 표 3에 제시하였다. 다른 보정 물질을 선택하는 경우, 정당성을 입증해야 한다.

1.2 시험의 적용성

1.2.1 적절한 검출 시스템[즉, 분광 광도계(Spectrophotometer), 방사능 검출기(Radioactivity detector)가 설치되어 있고 화학물질(방사성동위원소 표식, 또는 비표식)이 실험 기간 동안 충분히 안정한 경우에 HPLC법을 사용할 수 있다.

1.2.2 다른 실험 시스템에서는 연구하기 힘든 화학물질(즉, 휘발성 물질, 분석으로 측정할 수 있는 농도에서 물에 용해되지 않는 물질, 항온처리 시스템의 표면과 높은 친화성을 보이는 물질)에 유용할 수 있다.

1.2.3 불명확한 용출밴드(Elution band)를 보이는 혼합물에도 사용할 수 있다. 이런 경우, 시료 중 화합물의 $\log K_{oc}$ 상한값과 하한값을 설명해야 한다.

1.2.4 HPLC법 결과 해석 시, 가끔 불순물 때문에 문제가 발생할 수 있지만, 분석을 통해 시험 물질이 명확하게 확인되고 불순물과 분리되는 한, 이 문제는 별로 중요하지 않다.

1.2.5 표 2에 기술된 물질 목록에 대한 방법의 타당성을 입증했고, 또한 다음 화학물질 분류에 속하는 다른 다양한 화학물질에도 이 방법을 적용했다.

- 방향족 아민(즉, Trifluralin, 4-chloroaniline, 3,5-dinitroaniline, 4-methylaniline, N-methylaniline, 1-naphthylamine)
- 방향족 탄산 에스테르(즉, Benzoic acid methylester, 3,5-dinitrobenzoic acid ethylester)
- 방향족 탄화수소(즉, Toluene, xylene, ethylbenzene, nitrobenzene, 1,2,3-trichlorobenzene)
- 방향족 옥시페녹시프로판산 에스테르(즉, Diclofop-methyl, fenoxaprop-ethyl, fenoxaprop-P-ethyl)
- 벤지이미다졸 및 이미다졸 곰팡이 제거제 (즉, Carbendazim, fuberidazole, triazoxide)
- 탄산 아마이드(즉, 2-chlorobenzamide, N,N-dimethylbenzamide, 3,5-dinitrobenzamide N-methylbenzamide, 2-nitrobenzamide, 3-nitrobenzamide)
- 염소화 탄화수소(즉, Endosulfan, DDT, hexachlorobenzene, quintozone)
- 유기 인계 살충제(즉, Azinphos-methyl, disulfoton, fenamiphos, isofenphos,

pyrazophos, sulprofos, triazophos)

- 페놀(즉, 페놀, 2-nitrophenol, 4-nitrophenol, pentachlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, 1-naphtol)
- 페닐우레아 유도체(즉, Isoproturon, monolinuron, pencycuron)
- 안료 염료(즉, Acid Yellow 219, Basic Blue 41, Direct Red 81)
- 다방향족 탄화수소계(즉, Acenaphthene, naphthalene)
- 1,3,5-triazine 제초제(즉, Prometryn, propazine, simazine, terbutryn)
- 트리아졸 유도체(즉, Tebuconazole, triadimefon, tradimenol, triapenthenol)

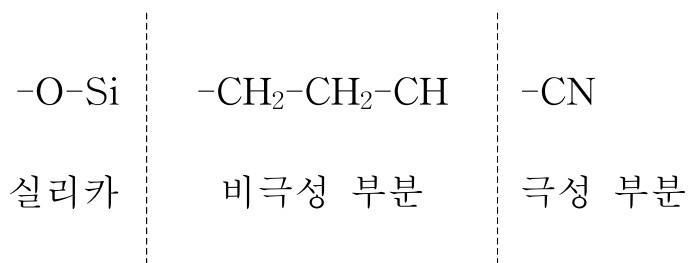
1.2.6 용리액 혹은 정지상과 반응하는 물질, 무기 성분(즉, 점토 미네랄과 클러스터 착화합물 형성)과 특정한 방법으로 상호작용하는 물질, 계면활성제, 무기 화합물, 중간 혹은 강 유기산 및 염기에 사용할 수 없다.

1.2.7 1.5 ~ 5.0 범위의 $\log K_{oc}$ 값을 결정할 수 있다. 완충 이동상을 사용해, 이온화 가능한 물질을 측정해야 하지만, 완충 성분 혹은 시험 물질이 침전되지 않도록 주의해야 한다.

2. 시험 방법

2.1. 원리

지방 친화성, 극성 물질(Lipophilic and polar moieties)을 함유한 시아노프로필(Cyanopropyl) 고체상으로 채운 분석용 칼럼으로 HPLC법을 실행한다. 실리카 매트릭스에 근거해, 중간 극성 정지상을 사용한다.



pH는 특히 극성 물질의 수착 작용에 커다란 영향을 미친다. 농업용 토양 혹은 하수처리장 탱크의 pH 값은 보통 5.5 ~ 7.5 사이다. 적어도 시료의 10 %가 pH

5.5 ~ pH 7.5 사이에서 해리되는 경우에만, 이온화 가능한 물질에 대해, 적절한 완충용액에서 이온 및 비이온 형태로 2 개의 시험을 실행해야 한다.

평가시, HPLC 머무름 시간과 흡착계수 사이의 관계만 고려하기 때문에, 어떤 정량분석도 필요하지 않고, 머무름 시간만 결정하면 된다. 적절한 대조물질을 사용해야 하며, 표준 실험 조건을 사용하는 경우, 빠르고 유용한 흡착 계수 K_{oc} 추정 방법을 제공해야 한다.

2.2 흡착 계수 예비 추정

옥탄올/물 분배계수 $P_{ow}(= K_{ow})$ 그리고 물 용해도를 어느 정도 비이온 물질의 흡착 정도를 지적해주는 지표로 사용할 수 있고 예비 범위를 찾는데 사용할 수 있다.

2.3 기구

2.3.1 무진동 펌프(Pulse-free pump)와 적절한 검출 장치에 맞는 액체 크로마토그래피가 필요하다.

2.3.2 고리(Loop)가 달린 주입 밸브를 사용하는 것이 바람직하다.

2.3.3 실리카 베이스에 화학적으로 결합한 상업용 시아노프로필(Cyanopropyl)을 사용해야 한다(즉 Hypersil, zorbax CN).

2.3.4 같은 물질로 만든 보호 칼럼(Guard column)을 주입 시스템과 분석 칼럼 사이에 놓을 수 있다.

2.3.5 다른 공급자가 만든 칼럼은 분리 효율성이 상당히 다를 수 있다.

2.3.6 다음 용량 인자 k' 는 다음과 같이 돼야 된다.: 이동상으로 메탄올/물 55/45%를 사용한 경우, $\log K_{oc} = 3.0$ 대해 $\log k' > 0.0$, $\log K_{oc} = 2.0$ 대해 $\log k' > -0.4$, \log .

2.4. 이동상

2.4.1 여러 개의 이동상을 시험하는데, 다음 2 개의 이동상이 추천된다.

2.4.1.1 메탄올/물(55/45 % v/v)

2.4.1.2 메탄올/0.01 M 구연산염 완충용액(pH 6.0)(55/45 % v/v) 사용하기 전에 혼합물의 기체를 제거한다. 정조성 용출법(Isocratic elution)을 사용해야 한다.

2.4.1.3 메탄올/물 혼합물이 없는 경우, 메탄올/물 혼합물 혹은 아세토니트릴/물 혼합물 등의 다른 유기 용매/물 혼합물을 사용할 수 있다. 이온화 가능한 물질에 대해, pH를 안정시키기 위해, 완충용액을 사용하는 것이 바람직하다. 일부 유기상/완충 혼합물로 발생할 수 있는 염 침전과 칼럼 훼손을 주의해야 한다.

2.4.1.4 정지상의 수착 특성에 영향을 줄 수 있기 때문에, 이온 쌍 결합 시약(Ion pair reagent)과 같은 첨가물을 사용하면 안 된다. 이런 이유로, 첨가물을 사용하는 실험을 하는 경우, 각각 다른 칼럼을 사용해야 한다.

2.5 용질

시험 및 대조물질을 이동상에서 용해시켜야 한다.

3. 시험 타당성

3.1 시험 조건

측정하는 동안, 온도를 기록해야 한다. 시험 물질을 보정, 추정, 측정하는 동안, 일정한 조건을 조성하기 위해, 온도가 조절되는 칼럼 오븐(a temperature controlled column compartment)의 사용이 강력히 추천된다.

3.2 불감시간(Dead time: t_0) 결정

불감시간 t_0 을 결정하기 위해, 2 개의 다른 방법을 사용할 수 있다.

3.2.1 동족 계열(Homologous series)로 불감 시간 t_0 결정이 절차로 신뢰성 있고 표준화된 t_0 값을 결정할 수 있다고 입증됐다. 상세한 설명은, OECD 시험 지침서 117의 분배계수(n -옥탄올/물), HPLC법을 참조한다.

3.2.2 칼럼에 머무르지 않은 불활성 물질로 불감시간 t_0 결정이 기법은 포름아마이드, 유레아, 혹은 질산나트륨 용액의 주입에 근거한다. 적어도 2 번 측정해야 한다.

3.3 머무름 시간(Retention time: t_R) 결정

3.3.1 대조물질을 선택해야 한다.

3.3.2 각 참고 표준용액이 다른 참고 표준용액에 영향을 받지 않는 경우, 대조물질의 머무름 시간을 결정하기 위해, 대조물질을 혼합 표준용액으로 주입 할 수 있다.

3.3.3 칼럼 기능에 예상하지 않던 변화를 설명하기 위해, 적어도 하루 2 번 적절한 시간 간격으로 보정을 해야 한다. 최상의 결과를 얻기 위해, 머무름 시간이 표류하지 않는다는 것을 확인하기 위한 시험 물질의 주입 전후, 보정 주입을 실행해야 한다.

3.3.4 가능한 한 적은 양의 시험 물질을 각각 주입하면, 시험 물질의 머무름 시간을 결정할 수 있다.

3.4 평가

3.4.1 방정식 (4)에 따라, 선택한 대조물질의 불감 시간 t_0 와 머무름 시간 t_R 로 용량인자 k' 를 계산한다.

3.4.2 표 2 및 3에 주어진 배치 평형 실험으로 얻은 대조물질의 $\log k'$ 값과 $\log K_{oc}$ 값으로 그래프를 만든다. 이 그래프를 이용해, 시험 물질의 $\log k'$ 값을 구하고 이를 이용해 $\log K_{oc}$ 값을 결정한다.

3.4.3 실제 결과에서 시험 물질의 $\log K_{oc}$ 값이 보정 범위 밖에 있는 경우, 더 적절한 다른 대조물질을 사용해, 시험을 반복한다.

III. 시험결과 및 보고

1. 시험결과의 보고

보고서는 다음 정보를 포함해야 한다.

1.1 시험기관의 명칭 및 소재지

1.2 시험책임자 및 담당자 성명

1.3 시험 및 대조물질의 확인, 순도, pK_a 값(관련이 있는 경우)

1.4 장비 및 작동 조건에 대한 설명, 즉 분석(및 가드) 칼럼, 검출 방법, 이동상(성분

비율 및 pH), 실험하는 동안 온도 범위

1.5 불감 시간, 결정에 사용된 방법

1.6 칼럼에 넣은 시료 및 대조물질의 양

1.7 보정을 위해 사용된 참고 화합물의 머무름 시간

1.8 적합한 회귀선($\log k'$ 對 $\log K_{oc}$)에 대한 설명, 회귀선 그래프

1.9 평균 머무름 데이터, 시험 화합물의 추정 ' $d \log K_{oc}$ ' 값

1.10 크로마토그램

주1) W. Kördel, D. Hennecke, M. Herrmann (1997). Application of the HPLC-screening method for the determination of the adsorption coefficient on sewage sludges. Chemosphere, 35 (1/2), 121-128.

주2) W. Kördel, G. Kotthoff, J. Müller (1995). HPLC-screening method for the determination of the adsorption coefficient on soil - Results of a ring test. Chemosphere, 30 (7), 1373-1384.

별첨

표 1. HPLC법(주 1)(주 2)으로 토양 및 하수 침전물의 K_{oc} 값과 계산 값의 비교

물질	CAS 번호	log K_{oc} 하수 침전물	log K_{oc} HPLC	Δ	log K_{oc} 토양	log K_{oc} HPLC	Δ
Atrazine	1912-24-9	1.66	2.14	0.48	1.81	2.20	0.39
Linuron	330-55-2	2.43	2.96	0.53	2.59	2.89	0.30
Fenthion	55-38-9	3.75	3.58	0.17	3.31	3.40	0.09
Monuron	150-68-5	1.46	2.21	0.75	1.99	2.26	0.27
Phenanthrene	85-01-8	4.35	3.72	0.63	4.09	3.52	0.57
Benzoic acid phenylester	93-99-2	3.26	3.03	0.23	2.87	2.94	0.07
Benzamide	55-21-0	1.60	1.00	0.60	1.26	1.25	0.01
4-Nitrobenzamide	619-80-7	1.52	1.49	0.03	1.93	1.66	0.27
Acetanilide	103-84-4	1.52	1.53	0.01	1.26	1.69	0.08
Aniline	62-53-3	1.74	1.47	0.27	2.07	1.64	0.4.
2,5-Dichloroaniline	95-82-9	2.45	2.59	0.14	2.55	2.58	0.03

표 2. HPLC법(주 3)을 개선 및 타당성 확보를 위해 실행된 실험실간 비교 테스트(11개 실험실이 참가) 결과

물질	CAS 번호	log K_{oc} [OECD 106]	K_{oc}	log K_{oc}
			[HPLC 법]	
Atrazine	1912-24-9	1.81	78 ± 16	1.89
Monuron	150-68-5	1.99	100 ± 8	2.00
Triapenthenol	77608-88-3	2.37	292 ± 58	2.47
Linuron	330-55-2	2.59	465 ± 62	2.67
Fenthion	55-38-9	3.31	2062 ± 648	3.31

표 3. 토양 흡착 데이터를 근거한 HPLC 스크리닝 방법에 대해 추천되는 참고물질

참고 물질	CAS 번호	배치 평형에서 얻은 log K _{oc} 평균값	K _{oc} 데이터 수	log S.D.	출처
Acetanilide	103-84-4	1.25	4	0.48	a
Phenol	108-95-2	1.32	4	0.70	a
2-Nitrobenzamide	610-15-1	1.45	3	0.90	b
N,N-dimethylbenzamide	611-74-5	1.52	2	0.45	a
4-Methylbenzamide	619-55-6	1.78	3	1.76	a
Methylbenzoate	93-58-3	1.80	4	1.08	a
Atrazine	1912-24-9	1.81	3	1.08	c
Isoproturon	34123-59-6	1.86	5	1.53	c
3-Nitrobenzamide	645-09-0	1.95	3	1.31	b
Aniline	62-53-3	2.07	4	1.73	a
3,5-Dinitrobenzamide	121-81-3	2.31	3	1.27	b
Carbendazim	10605-21-7	2.35	3	1.37	c
Triadimenol	55219-65-3	2.40	3	1.85	c
Triazoxide	72459-58-6	2.44	3	1.66	c
Triazophos	24017-47-8	2.55	3	1.78	c
Linuron	330-55-2	2.59	3	1.97	c
Naphthalene	91-20-3	2.75	4	2.20	a
Endosulfan-diol	2157-19-9	3.02	5	2.29	c
Methiocarb	2032-65-7	3.10	4	2.39	c
Acid Yellow 219	63405-85-6	3.16	4	2.83	a
1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	3.16	4	1.40	a
γ-HCH	58-89-9	3.23	5	2.94	a
Fenthion	55-38-9	3.31	3	2.49	c
Direct Red 81	2610-11-9	3.43	4	2.68	a
Pyrazophos	13457-18-6	3.65	3	2.70	c
α-Endosulfan	959-98-8	4.09	5	3.74	c
Diclofop-methyl	51338-27-3	4.20	3	3.77	c
Phenanthrene	85-01-8	4.09	4	3.83	a
Basic Blue 41(mix)	26850-47-5 12270-13-2	4.89	4	4.46	a
DDT	50-29-3	5.63	1	-	b

a : W. Kördel, J. Müller (1994). Bestimmung des Adsorptionskoeffizienten organischer Chemikalien mit der HPLC. UBA R & D Report No. 106 01 044 (1994).

b : B.V. Oepen, W. Kördel, W. Klein. (1991). Chemosphere, 22, 285-304.

c : 산업에서 제공한 데이터