

EPICS법을 이용한 Air/Water분배계수(Henry 상수)측정과 포화증기압 및 포화용해도의 상관관계

박소진[†] · 한선덕 · 류선아

충남대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 6월 19일 접수, 1997년 10월 13일 채택)

Measurement of Air/Water Partition Coefficient(Henry's Law Constant) by Using EPICS Method and Their Relationship with Vapor Pressure and Water Solubility

So-Jin Park[†], Seon-Deok Han and Seon-Ah Ryu

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea
(Received 19 June 1997; accepted 13 October 1997)

요 약

EPICS(equilibrium partitioning in closed system)법에 의하여 환경매개변수인 air/water분배계수(K_{aw})를 측정하였다. EPICS법의 검토를 위해 n -alkane계의 K_{aw} 값을 측정하고 이를 문헌값과 비교함으로써 본 실험방법의 정확성과 재현성을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 화학공업현장에서의 주요 유기오염물질과 최근 무연 혹은 저연 휘발유의 옥탄가 향상제로 사용되어 사용량이 급증하는 MTBE와 TAME에 대하여 K_{aw} 를 측정하고 그로부터 Henry 상수를 계산하였으며, 포화증기압과 용해도의 상관관계를 알아보았다. K_{aw} 는 실험에 사용되었던 화합물 중 benzene 치환체를 제외한 방향족·염소 화합물에서 물부피에 따라 증가하고 용해도와 포화증기압에 대해서는 감소하는 경향을 나타내었으며, Henry 상수는 방향족·염소 화합물에서 온도에 따라서 증가하는 경향을 보였다.

Abstract—Air/water partition coefficients(K_{aw}) as environmental parameter were measured by EPICS(equilibrium partitioning in closed system) method. K_{aw} of some n -alkanes were measured to test EPICS method. The accuracy and reproducibility of this method were reliable, since experimental values were agreed very well with literature values. Then, we measured K_{aw} and Henry's law constants of some organic compounds which are widely used in the field of chemical industry and MTBE and TAME which are recently used as an octane booster for unleaded or low leaded gasoline. The relationship between K_{aw} and vapor pressure and water solubility was analysed. The measured K_{aw} was linearly proportional to molar volume and temperature, and inversely proportional to water solubility and vapor pressure except substituted benzene. Henry's constants are increased with the temperature.

Key words: K_{aw} (Henry's Law Constant), Environmental Parameter, EPICS Method, Vapor Pressure, Solubility

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 유기화학물질에 의한 환경 오염은 더욱 심각해지고 있으며, 여러 각도에서 환경 오염을 방지하거나 기오염된 환경과 생물체를 치유하기 위한 노력이 이루어지고 있다. 그 일환으로서 유해물질의 환경에 대한 영향 정도를 평가하고 자연상에 유출된 유해물질이 소멸하기까지의 거동을 알아보기 위해, 1980년 이후 열역학적인 관점에서 분배계수에 대한 연구가 활발히 이루어지기 시작하였다.

분배계수는 두 불용상 사이에서 용질이 분배되어 평형에 이르렀을 때 각 상에서의 용질의 농도비로 1872년에 Berthelot과 Jungfleisch가 처음으로 정의한 바 있으며[1], 환경매개변수로서 air/water 분배

계수(K_{aw})는 두 불용상이 자연환경에서의 대기와 물이므로, 이를 이용하여 화학물질의 분배정도나 용해도에 따라 자연상에서의 거동을 예측할 수 있어 환경오염물질의 처리 등에 유용하게 사용된다[2]. 이들 화학물질은 자연상에서 매우 낮은 농도로 존재하기 때문에 Henry의 법칙에 적용시킬 수 있으며 Henry 상수와 K_{aw} 는 같은 개념으로 사용되므로[3,4], K_{aw} 는 무한희석시의 성질이나 소수성 유기화합물의 상대휘발도 등 여러 가지 특성치 등을 예측하는데 이용할 수 있다[3].

환경매개변수로서 K_{aw} 를 구하는 방법으로는 열역학적 관계수식이나 화학물질의 구조를 이용하여 얻는 추산법과 두 상에서의 평형개념을 이용한 직접 실험을 통하여 구하는 방법이 있다. 추산법으로는 분배계수가 용해도와 밀접한 관계가 있는 것을 이용하여 각 상에서의 포화용해도로부터 계산하는 방법[5]과 화학물질의 구조로부터 추

산하는 group contribution법이 가장 널리 사용되고 있으며 Leo는 이를 정리한 바가 있다[6-8]. 이밖에도 HPLC(high performance liquid chromatography)의 retention time과 분배계수와와의 상관관계를 이용하는 방법[9]과 무한희석 활동도계수와와의 상관관계로부터 얻는 방법 등이 있다[10]. 이들 추산법과 상관법은 불완전한 mixing rule과 매개변수의 부족으로 인하여 정확한 값을 얻기가 어렵다는 단점이 있으나 매개변수에 대한 연구가 진행 중에 있고 지속적인 개선이 이루어지고 있으므로 향후 많은 진전이 있을 것이다.

K_{aw} 를 직접 측정하는 방법으로 Fendinger와 Glotfelty는 액상이 컬럼에서 얇은 막을 형성하고 기상과 접촉하여 두 상을 평형에 도달시키는 방법인 wetted wall column법[11]을 이용하였다. McAuliffe는 밀폐된 용기 안에서 평형에 도달한 후 각 상의 농도를 분석하여 K_{aw} 를 측정하였으며[12], 이를 보완한 EPICS(equilibrium partitioning in closed system)법 등이 최근 사용되고 있다[13].

본 연구에서는 산업공정에서 다량 사용되는 유기화합물에 대해 EPICS법으로 K_{aw} 를 측정하기 위하여, 1차적으로 비교적 간단한 화학구조를 가진 *n*-alkane을 이용하여 본 실험방법의 정확성과 재현성을 검토한 후 화학공업에서의 주 환경오염원인 방향족 및 염소화합물과 저연 혹은 무연 휘발유의 옥탄가 향상제로 알코올보다 작은 극성을 가져 사용량이 급증하는 MTBE(methyl *tert*-butyl ether; $\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$)와 TAME(*tert*-amyl methyl ether; $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$)에 대한 K_{aw} 를 측정하였다. 또한 K_{aw} 와 밀접한 관계가 있는 포화증기압과 용해도와의 상관관계를 측정값을 중심으로 알아보고, Henry 상수의 온도에 따른 변화를 역시 관찰하였다.

2. 이 론

2-1. 분배계수

불용의 두 상에 제3의 용질을 첨가하면, 용질의 분배가 평형에 도달하여, 각 상에서의 농도의 비가 일정한 수치를 갖게 되는데 이를 분배계수라 정의한다. Air와 water의 불용상에서 용질의 농도를 각각 C_a , C_w 라 하면 air/water 분배계수(K_{aw})는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$K_{aw} = \frac{C_a}{C_w} \quad (1)$$

분배계수는 농도의 비율이기 때문에 용해도와 밀접한 상관관계를 가지며, 온도와 압력에 큰 영향을 받는다. 따라서 일정한 온도와 압력 하에서 상호 포화된 각 상에서 평형에 도달된 용질의 농도를 직접 측정하여 분배계수를 구할 수 있다.

2-2. Henry 상수와 K_{aw} 와의 상관관계[4]

기체의 용해도를 나타내는데 많이 쓰이는 무차원 계수에는 Bunsen coefficient, Ostwald coefficient 그리고 Henry 상수 등이 있다. Bunsen coefficient는 용질의 부분압이 1 atm일 때 주어진 온도에서 단위부피당 용해되는 기체의 부피로 나타내며, Ostwald coefficient는 용매의 단위부피당 주어진 온도와 부분압에서 용해되는 기체의 부피로 정의한다. 그러나 최근에는 매우 낮은 농도로 존재하는 소수성 화합물 질의 거동이나 용해도를 알아보기 위하여 Henry 상수를 많이 이용한다[14, 15].

기상과 액상은 평형상태에서 다음과 같은 일반적인 상평형식으로 나타낼 수 있다.

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i \phi_i^s P_i^s \exp \left(\frac{V_i (P - P_i^s)}{RT} \right) \quad (2)$$

낮은 압력이라면 exponential항인 poynting correction은 1에 접근하고 플레시티항은 상쇄되며 액상에서의 농도가 극히 미량이므로 Henry의 법칙으로 간단히 표현할 수 있다.

$$y_i P = H x_i \quad x_i \ll 1 \quad (3)$$

Henry의 법칙은 용질의 용해도와 부분압이 작고 용매의 임계온도보다 낮은 온도에서 좋은 상관관계를 보인다. Henry 상수는 기상과 액상에서의 용질의 부분압과 몰분율 대신에 각각의 농도로 표현할 수 있으며, 이는 농도의 비로 K_{aw} 와 같은 무차원 Henry 상수, H 라 한다. 그리고 이상기체의 상태방정식으로부터 Henry 상수와 다음과 같은 상관관계를 가진다.

$$K_{aw} = H_c = \frac{H}{RT} \quad (4)$$

그리고 용질의 용해도, S 와 포화증기압, P_i^s 그리고 분자량, M_w 로부터 식 (5)를 이용하여 Henry 상수를 계산할 수 있다. 여기서 포화증기압을 얻는 방법으로는 일반적으로 사용되는 식 (6)의 Antoine 식을 이용하였다.

$$H = \frac{P_i^s M_w}{S} \quad (5)$$

$$\log P_i^s (\text{mm Hg}) = A - \frac{B}{C + T(^{\circ}\text{C})} \quad (6)$$

본 실험에서 사용한 물질의 Antoine 상수는 Table 1에 나타내었다 [16, 17].

2-3. EPICS법에 의한 Henry 상수 측정

Henry 상수를 측정하는 방법에는 밀폐된 계의 평형상태에서 직접 기상과 액상의 농도를 측정하는 방법[18]과 상들간의 지속적인 접촉으로 평형에 이르렀을 때 한 상에서 농도의 상대변화량(relative change)을 측정하는 방법[2]이 있다. 그러나 이들 방법을 매개변수의 적용에 있어 용질이 매우 낮은 농도로 존재하여 직접 농도를 측정하기가 어렵고, 완전한 평형에 도달되지 못한다는 단점을 가지고 있다.

반면에 EPICS법은 서로 다른 부피의 액상을 담고 있는 밀폐된 용기로부터 얻어지는 headspace에서의 농도를 측정하여 이들 농도의 비로써 Henry 상수를 얻는 방법으로 기상과 액상에서의 농도를 모

Table 1. Antoine constants for used chemicals

Chemicals	A	B	C
<i>n</i> -hexane	6.91058	1189.640	226.280
<i>n</i> -heptane	6.89386	1264.370	216.640
<i>n</i> -octane	6.93142	1358.800	209.855
<i>n</i> -nonane*	9.05365	2523.800	273.150
benzene	6.87987	1196.760	219.161
toluene	6.95087	1342.310	219.187
<i>p</i> -xylene	6.99053	1453.430	215.310
chlorobenzene	7.17294	1549.200	229.260
dichloromethane*	7.06159	1126.530	229.690
trichloromethane	6.95465	1170.966	226.232
tetrachloromethane	6.84083	1177.910	220.576
<i>cis</i> -dichloroethylene*	7.17535	1293.950	240.740
<i>trans</i> -dichloroethylene*	6.80817	1059.930	222.320
trichloroethylene	6.51827	1018.603	192.731
tetrachloroethylene	7.62930	1803.960	259.976
MTBE	7.12997	1265.404	242.517
TAME	6.85141	1208.390	217.907

ref. 16, *ref. 17.

두 측정하지 않고 기상의 절대농도가 아닌 상대농도만을 필요로 한다. 밀폐된 용기 안에서 용질의 총 몰수, n 은 기상과 액상에서의 용질의 합과 같다.

$$n = C_w v_w + C_g v_g \quad (7)$$

그리고 무차원 Henry 상수는 기상과 액상에서의 농도비이므로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$n = C_g \left[\frac{v_w}{H_c} + v_g \right] \quad (8)$$

두 용기의 액상부피가 다르다면 각각의 용기에서 용질의 양은 다시 식 (9), (10)과 같이 나타낼 수 있으며

$$n_1 = C_{g1} \left[\frac{v_{w1}}{H_c} + v_{g1} \right] \quad (9)$$

$$n_2 = C_{g2} \left[\frac{v_{w2}}{H_c} + v_{g2} \right] \quad (9)$$

식 (9)와 (10)을 각각 n_1 과 n_2 로 나누면 두 식은 같게 되는데, 이를 무차원 Henry 상수로 정리하면 식 (11)을 얻는다.

$$H_c = \frac{v_{w2} - [(C_{g1}/n_1)/(C_{g2}/n_2)]v_{w1}}{[(C_{g1}/n_1)/(C_{g2}/n_2)]v_{g1} - v_{g2}} \quad (11)$$

이를 간단하게 표현하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$H_c = \frac{v_{w2} - \gamma v_{w1}}{\gamma v_{g1} - v_{g2}} \quad (12)$$

여기서 $\gamma = (C_{g1}/n_1)/(C_{g2}/n_2)$

따라서 두 용기의 headspace에서 용질의 농도를 측정하여 식 (12)로부터 무차원 Henry 상수, $H_c(K_{ow})$ 를 직접 계산할 수 있고, 식 (4)로부터 Henry 상수를 얻을 수 있다.

3. 실험

3-1. 실험장치

EPICS법은 air와 불용상을 이루는 water를 밀폐된 용기안에 넣고 용질을 주입한 후 두 상에 대해 용질이 분배평형에 도달하게 되면 headspace부분을 분석하게 된다. 밀폐된 용기로는 부피가 일정한 serum bottle을 사용하였으며, Al. cap과 teflon-rubber septum으로 밀봉하였다. 항온을 유지하기 위하여 MONO-TECH사의 MRC-2131D 항온조를 이용하여 serum bottle이 들어 있는 수조 안의 온도를 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 오차로 일정하게 유지하였으며, NAMAS사의 F250 정밀온도계로 정확한 온도를 확인하였다. Serum bottle안의 불용상은 CORNING사의 자석교반기를 사용하여 교반시켜 두 상이 평형에 도달되도록 하였다. 정확한 시료의 주입을 위해 Metrohm사의 Dosimat 715 모터뷰렛을 사용하여 $\pm 0.01\text{ ml}$ 의 정확도로 water를 serum bottle에 주입하였으며, 미량의 용질 정량에는 $\pm 1 \times 10^{-5}\text{ g}$ 의 정확도를 보이는 A&D사의 HA-202M balance를 사용하였다.

3-2. 시약

실험에 사용한 시약은 Aldrich, Merck사의 시판시약으로 모두 처리된 순도는 99.5 wt% 이상이었다. 시약내의 불순물은 분배정도에 영향을 미칠 뿐 아니라 분석시에도 정확한 농도측정에 영향을 주므로 용질의 순도를 향상시키기 위해 molecular sieve 3A를 사용하여

drying한 후 실험을 실시하였다. Water는 이온교환수를 두 번 증류한 이차증류수를 사용하였으며, 처리 후 유기물의 시료의 순도는 G.C.로 분석한 결과 모두 99.7 wt% 이상이었다.

3-3. 실험방법

모터뷰렛을 이용하여 water를 두 개의 serum bottle에 25 ml, 100 ml를 넣은 후, Al. cap과 teflon-rubber septum을 이용하여 밀봉하고, 실험값에 큰 영향을 미치지 않지만 water의 부피는 headspace의 부피를 고려하여 일반적으로 headspace의 4배 정도의 부피비로 주입하였다. Methanol은 적은 양일 경우 용질의 농도에 영향을 미치지 않으므로 methanol에 용질을 섞어 serum bottle에 주입하고, 25 ml의 water가 들어 있는 serum bottle에 주입하는 양은 100 ml의 serum bottle에 주입된 양보다 4배정도 많은 양을 주입하였다. 주입되는 용질의 양은 아주 미량이므로 syringe를 이용하여 주입하고 미량저울로 주입전과 후의 무게로 정확한 주입량을 계산하였다.

항온조를 이용하여 수조의 온도를 일정하게 유지한 후 serum bottle을 넣고 자석 교반기로 일정한 속도로 교반시켜 평형에 도달시켰으며, 온도에 따른 영향을 알아보기 위해 15°C , 25°C , 35°C 로 수조의 온도를 변화시켜 실험을 실시하였다. 평형에 도달된 후 headspace를 gastight syringe로 채취하여 G.C.로 분석하고, 그로부터 얻어진 피크의 면적은 같은 조건하에서 농도에 비례하므로 단순히 피크의 면적을 식 (12)의 농도항에 대입하여 K_{ow} 와 Henry 상수를 계산하였다.

3-4. 조성분석

EPICS법을 통하여 각 상에 분배된 각 용질의 농도분석에는 Hewlett Packard사의 gas chromatography(5890 ser.II)를 사용하였다. G.C.의 carrier gas로는 99.9995% 이상의 고순도 헬륨가스를 사용하였고 검출기로는 TCD(thermal conductivity detector)를 사용하였으며, 고정상으로는 dimethylpolysiloxane이 코팅되어 있는 HP-1 capillary($25\text{ m} \times 0.2\text{ mm} \times 0.33\text{ }\mu\text{m}$) 칼럼을 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

본 실험에서 이루어진 EPICS법은 하나의 bottle이 아닌 두 개의 bottle을 이용하여 기상의 부피를 서로 다르게 하여 식 (12)에 의해 기상의 상대농도만으로 분배계수를 얻을 수 있어 액상을 분석하지 않아도 되는 장점이 있으며, 액상 분석시 생길 수 있는 오차를 줄여서 보다 정확한 값을 측정할 수 있다. 본 EPICS법의 정확성을 확인하기 위하여 25°C 에서 n -alkane의 K_{ow} 를 측정하고 문헌치와 비교하여 이를 Table 2에 나타내었으며 문헌치 1과는 n -hexane, n -heptane에서 다소 큰 차이를 보이나 다른 화합물에서는 1%의 오차도 보이지 않으며 문헌치 2와는 n -heptane에서 최대 3%이내의 오차로 잘 일치함을 확인하였다. 문헌치 또한 이렇게 값의 차이가 나는 것은 분석시 발생하는 오차이거나 K_{ow} 가 headspace의 부피에 따라 값의 변화 정도가 큰 점을 감안해 볼 때 headspace의 정확한 부피 측정 여

Table 2. Comparison of measured K_{ow} by EPICS method with literature values at 25°C

Chemicals	Exp. value	Literature value	
		lit. 1	lit. 2
n -hexane	1.7391	1.8362	1.7515
n -heptane	1.8692	1.9675	1.9115
n -octane	2.0815	2.0829	2.0815
n -nonane	2.3281	2.3047	2.3132

lit. 1: ref. 3, lit. 2: ref. 4.

Table 3. Calculated and experimental Henry's constants and K_{ow} for organic compounds at 25 °C

Compounds	M_w	P^s	C_w^s	H		log K_{ow}	
	$g \cdot mol^{-1}$	kPa	$g \cdot m^{-3}$	(cal)	(exp.)	(cal.)	(exp.)
Aromatic compound							
benzene	78.11	12.6837	1789.40	0.5537	0.6360	-0.6510	-0.5980
toluene	92.13	3.7906	518.09	0.6731	0.7444	-0.5662	-0.5224
<i>p</i> -xylene	106.17	1.1676	180.30	0.6875	0.9516	-0.5570	-0.4158
Substituted benzene							
chlorobenzene	112.56	1.6027	502.79	0.3588	0.5500	-0.8394	-0.6539
<i>o</i> -dichlorobenzene	147.00	0.1976	249.64	0.1164	0.2125	-1.3283	-1.0669
C_1 chlorinated compound							
dichloromethane	84.93	57.9887	19456.34	0.2531	0.2405	-0.9910	-1.0131
trichloromethane	119.38	26.2211	7707.82	0.4061	0.3817	-0.7856	-0.8125
tetrachloromethane	153.82	14.7641	970.54	2.3399	2.6375	-0.0250	-0.0269
C_2 chlorinated compound							
<i>cis</i> -dichloroethylene	96.94	26.9782	3500.00	0.7472	0.7612	-0.5208	-0.5219
<i>trans</i> -dichloroethylene	96.94	44.4020	6300.00	0.6832	0.6691	-0.5597	-0.5688
trichloroethylene	131.39	9.2236	1198.29	1.0113	1.1440	-0.3894	-0.3358
tetrachloroethylene	165.83	2.6545	151.24	2.9106	2.0670	-0.0697	-0.0789

부에 따른 오차라 할 수 있다. 따라서, 본 실험방법으로 여러 유기화합물의 K_{ow} 를 측정하고 이를 Henry 상수로 환산하여 Table 3에 나타내었다. 한편, Henry 상수는 화합물의 분자량, 포화증기압 그리고 포화용해로부터 식 (5)를 이용하여 계산할 수 있다. 계산에 필요한 포화증기압은 Antoine식을 이용하여 계산한 값을 이용하였으며, 포화용해도는 문헌치를 사용하였다. 각 화합물의 특성치를 이용하여 계산된 Henry 상수와 K_{ow} 를 역시 Table 3에 나타내었으며, 계산치와 실험치는 비교적 큰 편차를 나타내는데, 이는 Henry 상수를 계산하는데 사용한 다양한 물리적 성질 문헌값의 부정확성과 열역학관계식에 포함된 구조적인 오차에 기인된다고 생각된다. 각 화합물의 특성치와 Henry 상수 그리고 K_{ow} 와의 상관관계를 보면 먼저 몰부피에 따라서는 증가하는 경향을 나타낸다. 그러나 dichloroethylene의 경우에는 구조적인 차이로 인하여 *cis*형보다 *trans*형이 몰부피가 약간 작음에도 불구하고 Henry 상수와 K_{ow} 는 큰 값을 나타내었다. 이는 구조적인 차이도 분배계수나 Henry 상수에 많은 영향을 미칠 수 있음을 보여준다. 염소화합물과 방향족화합물에서 $\log K_{ow}$ 는 tetrachloromethane

을 제외한 모든 화합물에서 음수값을 가지며, 이는 용질이 air상보다는 water상에 더 많이 잔류하는 것을 나타내고 tetrachloromethane의 경우가 가장 휘발성이 큰 물질임을 예측할 수 있다. Table 3의 결과를 Fig. 1에 도시하여 보았을 때 benzene 치환체를 제외한 모든 화합물이 증가하는 경향을 보였으나 benzene 치환체는 몰부피가 증가하지만 특이하게 감소하는 결과를 보인다. 본 실험에서는 두 개의 benzene 치환체만을 실험하였으나 모든 benzene 치환체가 일정한 경향을 보이는 것은 아니며 각각의 특성에 따라 다른 경향을 보이게 된다. 여기서 chlorobenzene이 benzene에 비해 몰부피가 크지만 K_{ow} 가 감소하는 이유는 구조적으로 benzene의 -H기보다 -Cl기로 치환되는 것이 구조적 기여도가 작기 때문에 몰부피에 관계없이 작은 값을 나타내는 것으로 생각되어진다.

Henry 상수는 온도에 많은 영향을 받으므로, 온도를 변화시키며 Henry 상수의 변화를 측정하여 Table 4에 나타내었다. 모든 화합물에서 온도에 따라 증가하는 경향을 보였으며 각 화합물별로 Fig. 2, 3

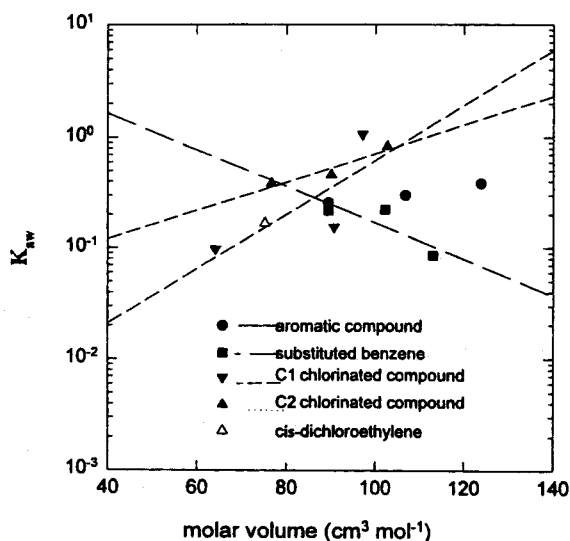
Fig. 1. K_{ow} vs. molar volume for organic compounds at 25 °C.

Table 4. Temperature dependence of Henry's constants for organic compounds

Compounds	Henry's constants ($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$)		
	15 °C	25 °C	35 °C
Aromatic compound			
benzene	0.4882	0.6360	1.0315
toluene	0.5066	0.7444	1.2260
<i>p</i> -xylene	0.7197	0.9516	1.4925
Substituted benzene			
chlorobenzene	0.4093	0.5500	0.6043
<i>o</i> -dichlorobenzene	0.1201	0.2125	0.3199
C_1 chlorinated compound			
dichloromethane	0.1507	0.2405	0.3298
trichloromethane	0.2674	0.3817	0.5700
tetrachloromethane	1.8411	2.6375	3.3224
C_2 chlorinated compound			
<i>cis</i> -dichloroethylene	0.5561	0.7612	1.1167
<i>trans</i> -dichloroethylene	0.2473	0.6691	0.9998
trichloroethylene	0.7375	1.1440	1.6739
tetrachloroethylene	1.0335	2.0670	2.6527

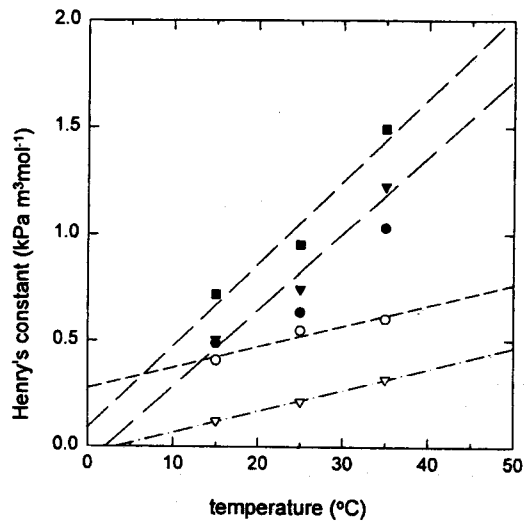


Fig. 2. Temperature dependence of Henry's constants for aromatic and substituted benzene compounds.

● benzene, ▼ toluene, ■ p-xylene
○ chlorobenzene, ▽ o-dichlorobenzene.

에 도시하였다. 방향족화합물의 경우 1차식으로의 합치로부터 편차를 보이며, 온도가 높아질수록 온도의 영향이 더 큼을 보인다. C₁ chlorinated compound의 경우는 온도의 증가에 따른 직선과 잘 일치하고 있으며, tetrachloromethane의 경우가 온도에 따른 증가율이 가장 큰 것을 볼 수 있다. C₂ chlorinated compound의 변화를 보면 구조 이성질체인 dichloroethylene의 경우 cis형보다 trans형이 온도에 대한 영향이 큰 것을 알 수 있다.

그리고 포화증기압과 K_{ow} 의 관계를 Fig. 4에 도시하였을 때 benzene 치환체만이 포화증기압에 따라서 증가하고 다른 화합물들은 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 결과는 benzene 치환체는 다른 화합물과 비교하여 볼 때 포화증기압에 비하여 water에 대한 용해도가 상대적으로 크기 때문에 나타나는 결과로 생각되어진다.

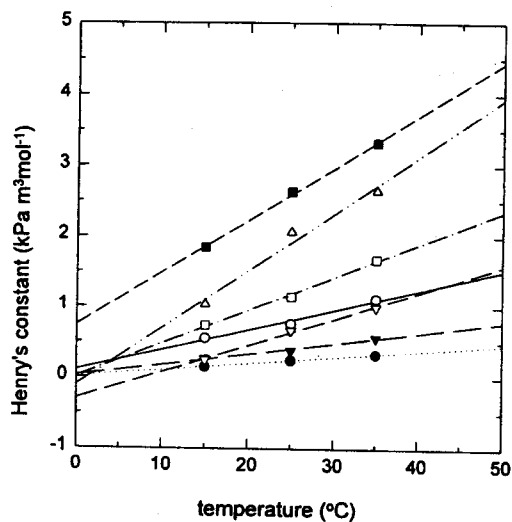


Fig. 3. Temperature dependence of Henry's constants for C₁ and C₂ chlorinated compounds.

● dichloromethane, ▼ trichloromethane
■ tetrachloromethane, ○ cis-dichloroethylene
▽ trans-dichloroethylene, □ tetrachloroethylene
△ tetrachloroethylene

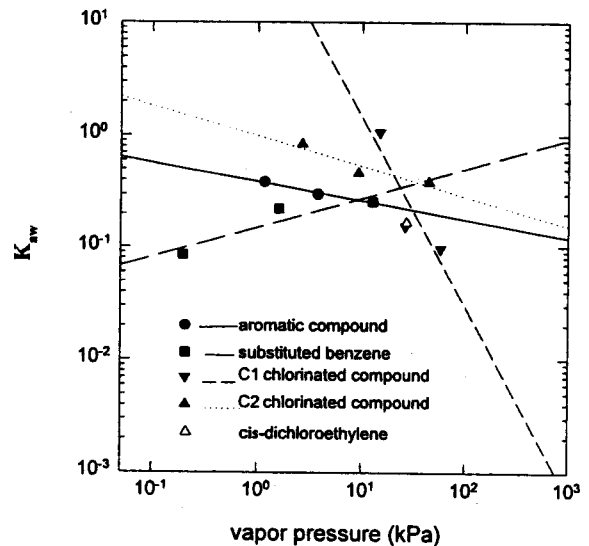


Fig. 4. Relationship between K_{ow} and vapor pressure at 25 °C.

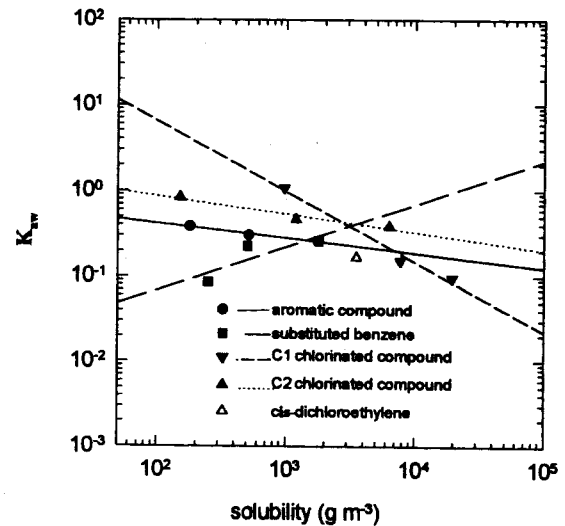


Fig. 5. Relationship between K_{ow} and solubility at 25 °C.

Fig. 5에는 용해도와 K_{ow} 의 관계를 나타내었다. 이 결과에서도 benzene 치환체는 다른 화합물들과는 반대로 증가하는 경향을 보였다.

저연 혹은 무연 휘발유의 옥탄가 향상제로 사용량이 급증하고 있는 MTBE와 TAME의 특성치를 Table 5에 나타내었다. 사용량이 급증하는 것에 비례하여 이들에 의한 오염도가 증가하기 때문에 환경에서의 거동을 예측할 수 있는 Henry 상수와 K_{ow} 를 측정하여 제시하

Table 5. Properties of MTBE and TAME at 25 °C

	MTBE	TAME
Molecular weight $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	88.15	102.18
Molar volume $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	119.04	132.70
Vapor pressure kPa	33.4722	10.0370
Solubility $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	48000.00	8354.78
Henry's constant $\text{kPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	0.0615	0.1228
(calculated)		
Henry's constant $\text{kPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	0.0429	0.1428
$\log K_{ow}$	-1.7625	-1.2397
$\log K_{ow}$	1.1173	1.7007

였다. 여기서 TAME의 용해도는 문헌치를 찾을 수 없기 때문에 실험을 통하여 측정된 수치를 이용하였다. 두 물질의 K_{ow} 가 음수를 나타내는 것으로 보아 대기보다는 수질과 생물체에 더 많이 잔류할 것으로 예측할 수 있다.

5. 결 론

EPICS법을 사용하여 화학공업에서 널리 사용되는 일부 방향족 또는 염소 화합물과 최근 무연 혹은 저연 휘발유의 옥탄가 향상제로 사용되어 사용량이 급증하고 있는 물질인 MTBE와 TAME에 대하여 K_{ow} 그리고 Henry 상수를 측정하였다. 물부피, 용해도와 포화증기압과의 상관관계는 benzene 치환체를 제외한 방향족·염소화합물이 물부피에 따라서 증가하고 용해도와 포화증기압에 대해서는 감소하는 경향을 나타내었다. 실험에 사용되어진 모든 방향족·염소화합물들은 온도에 따라서 Henry 상수가 증가하는 경향을 보였으며, K_{ow} 는 모두 양의 값을 가지므로 화합물들이 수질보다는 대기에 더 많이 잔류함을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 지원(과제번호: 961-1109-053-2)에 의해 수행된 연구결과와 일부이며, 연구자들은 이에 감사드립니다.

사용기호

A, B, C	: Antoine constant
f_i	: fugacity in i phase
H	: Henry's constant
H_i	: dimensionless Henry's constant
K_{ow}	: air/water partition coefficient
n	: total amount of solute
M_w	: molecular weight
P	: total pressure
P_i^*	: saturated vapor pressure of component i
p_i	: partial pressure of component i
R	: gas constant
T	: absolute temperature
V_i	: molar volume in i phase
v_i	: volume in i phase
x_i	: liquid phase mole fraction of the component i

y_i : vapor phase mole fraction of the component i

그리스 문자

γ_i : activity coefficient of component i

ϕ_i : fugacity coefficient of component i

참고문헌

- Berthelot, M. and Jungfleisch, E.: *Ann. Chem. Phys.*, **4**, 26(1872).
- Mackay, D., Shiu, W.Y. and Sutherland, R.P.: *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 333(1979).
- Mackay, D. and Shiu, W.Y.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10**, 1175 (1981).
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. and Imboden, D.M.: "Environmental Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc.(1993).
- Pinsuwan, S., Li, A. and Yalkowsky, S.H.: *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 3(1995).
- Hansch, C. and Leo, A.: "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", Wiley, New York(1979).
- Hine, J. and Mookerjee, P.K.: *J. Org. Chem.*, **40**, 292(1975).
- Leo, A., Hansch, C. and Elkins, D.: *Chemical Reviews*, **71**, 525(1971).
- Swann, R.L., Laskoski, D.A., McCall, P.J., Vander, K.K. and Dishburger, H.J.: "A Rapid Method for the Estimation of the Environmental Parameters Octanol/Water Partition Coefficient, Soil Sorption Constant, Water to Air Ratio, and Water Solubility", "Residue Reviews 85", Springer-Verlag, New York, Inc.(1983).
- Tse, G. and Sandler, S.I.: *J. Chem. Eng. Data*, **39**, 2(1994).
- Fendinger, N.J. and Glotfelty, D.E.: *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1289(1988).
- McAuliffe, C.D.: *Chem. Tech.*, **1**, 46(1971).
- James, M.G.: *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 202(1987).
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. and Azevedo, E.G.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York(1986).
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E.: "The Properties of Gases & Liquids", McGraw-Hill Inc.(1987).
- Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA (1981).
- Stephenson, R.M. and Malanowski, S.: "Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds", Elsevier(1987).
- Gossett, J.M.: *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 202(1987).