

위험물의 분류를 위한 MSDS 이용의 적정성 연구 The Study of the Compatibility of MSDS for the Classification of Flammable Materials

권 경 옥

Kyung-Ok Kwon

한국소방검정공사
(2007. 5. 16. 접수/2007. 8. 27. 채택)

요 약

세계적으로 GHS와 REACH의 도입으로 위험물의 위험성평가를 위한 기존의 MSDS 이용이 증가하여 MSDS의 정확도를 알아보기 위하여 n-Decanol의 인화점을 Tag closed tester, Seta-flash closed tester, Pensky-Martens closed tester, Cleveland open tester 기기를 이용하여 국내와 일본에서 각각 측정하였다. 실험은 국내와 일본에서 각각 다른 제조사에서 구입한 시약으로 인화점을 측정하였으며 인화점 값은 국내와 일본에서 유사한 값을 얻었으나 기존의 MSDS와 문헌의 인화점 값과 비교하여 차이가 크다는 것이 발견되었다. 본 연구에서는 국내와 일본에서 측정된 시험값의 타당성을 제시하고 제조업체가 MSDS를 작성할 시는 신중을 기하여 작성하여야 하며 GHS와 REACH를 위한 위험물분류시는 신뢰성 있는 기관에서 발행한 레포트를 참고로 할 것을 제시하였다.

ABSTRACT

The usage of MSDS (Material Safety Data Sheet) is increased world widely for the implementation of GHS and REACH. In order to know the accuracy of the data in MSDS the flash point of n-Decanol was measured by using a Tag closed tester, a Seta-flash closed tester, a Pensky-Martens closed tester and a Cleveland open tester in Japan and Korea, respectively. The test results of flash points of n-Decanol purchased different manufacturer were compared to the data of the references and MSDS. The flash points determined in Japan were similar to those in Korea but have shown much difference from those in MSDS and literatures. It is suggested that the results of flash points determined in this research have validity and manufacturers should be more careful when they make MSDS as well as for the classification of GHS and REACH.

Keywords : Flash point, n-Decanol, MSDS, GHS, REACH

1. 서 론

최근 위험물등의 화학물질에 기인하는 화재사고가 증가하고 있다. 화재시는 사고시의 관리자, 취급자, 작업자 또는 소방대원이 화재원인을 신속히 파악하여 대응하여야 하나 위험물질 또는 처리장치의 정보의 부족으로 적절한 대책 없이 화재진압이 이루어져 대형사고로 이어지는 것이 발견된다. 위험물유출 사고 중 최대의 사고로는 1984년 12월에 일어난 인도 보팔의 MIC(CH₃NCO, 이소시아나메틸, 살충제의 원료) 수천

수만명이 사망한 예를 들 수가 있는데 이는 MIC의 위험성의 정보의 결어로 일어난 사고이며, 1999년 2월 미국의 하이드록실아민의 제조중의 폭발로 사망자 5명을 낸 사고와 약 1년 후인 2000년 6월에 일본에서 동일물질로 4명의 사망자를 낸 사고로 하이드록실아민도 정보의 부족으로 일어난 사고의 예이다. 하이드록실아민은 반도체용 세정제로서 우리나라에서도 많이 이용되고 있으며 특히 운반시에는 되도록 저농도로 하여 운반하도록 위험물안전관리법에서 규정하고 있다. 위험물관련 사고는 위험물질에 관한 정보가 취급자에게 제대로 전달되면 취급시 주의를 기울여 대형사고를 미연에 방지할 수 있다. 위험물 사고 대책은 위험물제조

공정과정뿐만이 아니라 각 공정단계에서의 화학물질에 대한 위험성정보가 파악되어야 하며 이때에 위험물질에 관한 주요 정보중에 하나인 인화점은 위험물의 저장·이용과 수송 관련하여 가연성 액체의 화재와 폭발의 위험성을 측정하는 중요한 수단이 된다. 인화점에 관한 데이터는 제조업체가 작성하는 정보인 MSDS (Material Safety Data Sheet, 화학물질안전보건데이터 시트)가 중요한 역할을 하고 있다. 일반적 화학물질에 대한 인화점 자료는 또한 기존의 문헌(SFPE Handbook²⁾)으로 부터도 얻을 수 있다.

그러나 화학물질을 구입한 회사의 MSDS 값과 실제 측정된 시험값을 비교해 보면 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 이는 제조업자에 의하여 작성되는 MSDS 내용이 반드시 정확하다고 할 수 없다는 것을 시사하고 있다. 실제로 이러한 예는 사고 후 그 물질에 대하여 조사하여 보면 제조업체가 만든 MSDS의 정보가 잘못되었거나 위험성이 누락되어 있는 사실을 발견하게 된다.

또한 MSDS의 신뢰성은 REACH(Registration, Evaluation, Authorizaton of Chemicals, 화학물질에 대한 등록과 평가 및 허가에 대한 제도)와 GHS(The Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals, 화학물질 분류와 표지에 관한 세계조화시스템)의 도입으로 기존자료를 참고로 하여 D/B 구축해야 하는 작업에 문제점으로 되고 있다. 본 연구에서는 n-Decanol의 인화점 측정을 통하여 제조업체가 제공하는 MSDS가 부정확할 수 있으며, GHS 분류시에는 인화점값에 따라 규제대상인지 또는 제외대상물인지 판단할 시는 되도록 신뢰성있는 기관에서 발행한 시험값을 기준으로 해야 한다는 것을 제시하였다.

2. 실험

GHS에 의한 위험물로 분류되는 온도 기준은 93℃로서 이 온도 부근의 알코올로서 n-Decanol을 선택하여 여러 가지 인화점 기기를 이용하여 인화점을 측정하였다. 시험은 국내와 일본에서 각각 다른 제조사에서 제조한 시약을 구입하여 시험을 실시하였다.

2.1 국외실험(일본)

국외 시험은 일본 소방청소방연구센터(NRIFD)에서 실시 하였으며, n-Decanol은 Merck사의 것을 이용하였다. n-Decanol의 순도는 99%이다. 시험기기의 정확도는 문헌에 의하여 물·에탄올 혼합물의 인화점을 비교하여 확인하였다.⁴⁾ 인화점 시험기기는 Cleveland open tester([JP] Yoshida kagaku kikai)와 Tag closed tester

(Tanaka kagaku kiki seisaku), Seta-flash closed tester (ERDCO Engineering Ltd.(USA))를 이용하여 인화점을 측정하였다.

2.2 국내실험

국내 실험의 경우 n-Decanol 순도 99%, Acros Organics사의 것을 이용하였다. 인화점시험기기는 Cleveland open tester(Herzoz) Model 3111(반자동), Tag closed tester는 Model 3211과 Pensky-Martens closed tester는 Model 3531을 이용하여 인화점을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 n-Decanol의 인화점 측정

인화점 시험기기는 시험용기의 종류에 따라 밀폐식과 개방식 그리고 온도조절 방법에 따라 항온형과 승온형으로 구분된다. 본 실험에는 Seta-flash closed tester 인화점시험기의 항온형과 Tag closed tester 인화점시험기의 승온형을 사용하였다. Seta와 Tag의 모두 밀폐식과 개방식의 2종류의 시료용기로 측정하였다. 클리블랜드인화점시험기는 개방식 승온형으로 또한 실험에 이용하였다. 일반적으로 밀폐식의 인화점 시험기에 의한 인화점 데이터는 개방식 데이터 보다 낮게 측정되며 항온형의 인화점시험기는 승온식의 데이터보다 인화점이 낮게 측정된다. 이것은 가연범위에 달하는 기액평형온도에 시료용기 내에서 시료가 충분히 기액평형에 가깝게 되는지의 여부에 달려 있다.

Table 1에 Merck사에서 구입한 n-Decanol을 사용한 것으로 세타밀폐식과 태그개방식에서 얻은 데이터를 나타내었다(세번이상 측정에서 동일한 결과를 얻음). 클리블랜드 개방식에서 측정된 것이 다른 인화점기기에서 얻은 값보다 약간 높은 값으로 측정되었다.

Table 1. The values of flash points measured in Japan

Equipment \ Materials	Cleveland (OC)	Tag **** (CC)	Seta (CC)	Ref.
n-Decanol	115°C	112°C	112°C	82°C*, 95°C**, 106°C***

※ref)

*: Safety MSDS data

** : MSDS of Merck Company

***: J. Japan Soc. Safety Engineering

Vol. 26. No.3, 1987.

Abbreviation: CC; Closed Cup, OC; Open cup, Ref.; Reference.

Table 2. The values of flash points measured in Korea

Equipment Materials	Cleveland (OC)	Tag **** (CC)	Penski- Martens (CC)	Ref.
n-Decanol	120°C	117°C	117°C	82°C*, 82°C**, 106°C***

*ref)

*: Safety MSDS data

**: MSDS of Acros Organics Co.

***: J. Japan Soc. Safety Engineering
Vol.26. No.3, 1987.

Table 2에는 n-Decanol을 국내에서 측정한 값으로 인화점이 밀폐형에서 117°C로 개방형에서는 120°C로 측정되었다.

3.2 MSDS와 문헌 값

n-Decanol의 인화점을 조사하여 같은 계열의 n-alcohol의 인화점값과 함께 Table 3과 Figure 1에 나타내었다. 탄소수의 증가에 따라서 인화점이 일정한 값으로

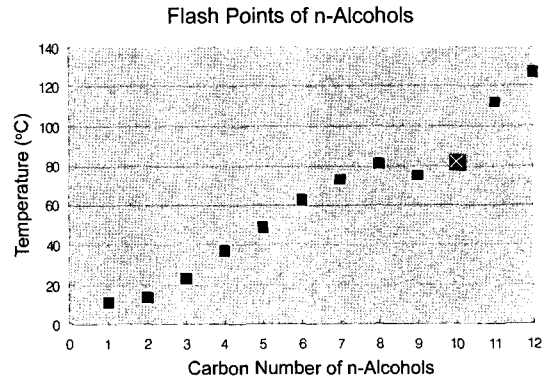


Figure 1. The temperatures of flash points versus carbon number of n-alcohols from MSDS; (■) measured with closed cup, (x) measured with open cup.

증가하다가 탄소수 9와 10에서 인화점이 갑자기 감소하고 있음을 볼 수 있다. 일정 경향에서 벗어나 있음은 MSDS의 값을 조사하여 볼 필요가 있다. 본 연구에서는 실험실에서 많이 사용하고 있는 탄소수 10의 n-Decanol에 대하여 조사하였다.

Table 3. Flash points of n-alcohols

Carbon Number	n-Alcohols	Flash Point (°C)			CAS No.
		MSDS		SFPE	
		CC/OC	Ref.	CC/OC	
1	Methanol	11 CC	MSDS*	12/16	67-56-1
2	Ethanol	14 CC	MSDS*	13/22	64-17-5
3	Propanol	23 CC	MSDS**	15/29	71-23-8
4	Butanol	37 CC	MSDS**	29/43	71-36-3
5	Pentanol	49 CC	MSDS*	-	71-41-0
6	Hexanol	63 CC	MSDS*	45/74	111-27-3
7	Heptanol	73 CC	MSDS****	71 OC	111-70-6
8	Octanol	81 CC	MSDS****	81	111-87-5
9	Nonanol	75 CC	MSDS***	-	143-08-8
10	Decanol	82 CC 82 CC	MSDS*****	-	112-30-1
11	Undecanol	>112 CC	MSDS*****	-	112-42-5
12	Dodecanol	127 CC	MSDS*	-	112-53-8

*<http://ptcl.chem.ox.ac.uk/msds>**<http://www.jtbaker.com/msds>***<http://physchem.ox.ac.uk/MSDS>****<http://chemexper.ethz.ch>*****<http://chemeth.chemexper.com>Abbreviation: CC; Closed Cup, OC; Open cup, Ref.; Reference, SFPE²⁾

Table 4. The vapor pressure of n-Decanol⁶⁾

Vapor Pressure (mmHg)	1	5	10	20	60	100	200	760
Temperature (°C)	69.5	97.3	111.3	125.8	152	165.8	186.2	231.0
10 ³ /(t+230)	3.339	3.055	2.930	2.811	2.618	2.527	2.403	2.169

Table 5. The flammability limits of n-Decanol at 760 mmHg⁶⁾

	Lower limit	Stoichiometric composition temp.	Upper limit
Temperature (°C)	98	112	145
Vapor Concentration (vol %)	0.7	1.38	6

3.3 이론 값

n-Decanol의 인화점은 Antoine 식 (1)⁷⁾을 이용하여 특정온도에서 n-Decanol의 증기압을 통하여 계산할 수 있다. 계산결과를 Table 4에 나타내었다.

Antoine 식

$$\log P = A + B/T + C \log 10T + DT + ET^2 \quad (1)$$

여기서 T(K), P(mmHg), A=103.0308, B=-8.1526E03, C=-3.164E+01, D=-7.2300E-10, E=6.0332E-06, 280.5 ≤ T ≤ 690.00

이 식에서 T=103.1 °C일 때에, P=5.323 mmHg가 된다. 이 온도는 Lower flammable limit (0.7%-5.32 mmHg)이다. Antoine 식을 사용하여 1.38%(Stoichiometry), 6% (Upper flammable limit)는 각각 115.1 °C와 145.6 °C가 된다. 약 97 °C일 때에 3 mmHg가 된다.

가연하한계의 농도는 인화점을 계산하는 데에 중요한 값으로 n-Decanol의 가연 하한계값을 계산하여 Table 5에 나타내었다. 계산된 인화점의 결과는 98 °C로 이 값은 Yagyu의 인화점값에 가깝다. 본 실험의 결과로부터는 98 °C에서는 아직 가연성혼합기체가 형성되어 있지 않았다고 추론할 수 있다. 다시 말하면 일본과 국내에서 수행한 시험은 98 °C에서는 기액평형에 달하지 않았으며, 그래서 98 °C 보다 실험결과는 높게 나온 것으로 생각된다. 또한 계산에 이용한 가연하한계값은 문헌⁶⁾으로부터 인용했다.

3.4 본실험에서 측정된 n-Decanol의 인화점값의 유효성

n-Decanol의 인화점은 Yagyu⁶⁾의 연구보고에 의하면

인화점이 106 °C로 보고되어 있다. 본 실험에서 사용된 n-Decanol의 Merck사에서 제공하는 MSDS는 95 °C이고, Acros Organics사에서 제공하는 MSDS는 82 °C로 인화점 값을 각각 제공하고 있다. n-Decanol의 인화점이 Yagyu 값이 본 실험에서 측정된 시험값보다 낮게 나온 것은 Yagyu는 직접 제작한 밀폐식 항온형의 인화점시험기를 사용하여 측정하여 충분한 평형상태 하에서 측정하였으므로 아주 낮은 인화점 측정이 가능하여 Yagyu에 의한 인화점과 본 실험에서 측정된 112 °C와 117 °C의 인화점을 비교해 볼 때 Yagyu의 값보다 높게 측정된 것으로 생각된다. 그러므로 본 실험에서 측정된 시험값은 각 사에서 제공하는 MSDS의 82 °C와 95 °C 보다는 더 타당성 있다고 생각된다. 제조사가 제공하는 MSDS에 의한 n-Decanol 인화점값이 82 °C로서 낮게된 이유로서는 다음 두가지 사항을 예측할 수 있다.

- 1) MSDS의 시료에 휘발성 혼합물이 포함되어 있다.
 - 2) 충분히 기액평형에 달하지 않은 상태로 측정했다.
- 위에 제시한 두가지 이유 이외에도 시험기기 및 시험자의 오차도 들 수 있으나 정확한 원인은 단정지을 수는 없다.

4. 결 론

본 실험에서 측정된 n-Decanol의 결과는 다음의 이유로부터 유효하다고 생각된다. 이 실험에서 얻은 실험값은 일연의 탄소수를 증가시키고 이에 해당하는 인화점 값을 비교해 볼 때에 일관성이 있는 것으로 나타났다. 또한 Antoine 식을 이용하여 계산한 결과와 비교해 볼 때에 인화점의 범위에 포함되어 있음을 알 수 있다. Yagyu는 직접 제작한 밀폐식 항온형의 인화점 측정장치를 이용하여 낮은 값으로 기액평형에 도달하는 것이 가능하여 본 실험결과보다 낮은 값의 인화점을 얻은 것으로 생각된다. 이상의 이유로부터 본실험 결과는 타당하다고 생각된다.

본 실험결과로부터의 n-Decanol의 인화점은 GHS 분류(93 °C 기준)하에서는 가연성물질로 분류되지 않으며, 따라서 MSDS는 수정되어 비가연성물질로 분류되어야 한다는 결론을 얻었다. 또한 문헌과 MSDS에 기

재된 인화점 등의 값은 실험에 의한 시험값과 다른 경우가 발생하므로 물질의 물리적성질을 인용할 때는 되도록 신뢰성있는 시험기관에서 발행한 MSDS의 값을 인용하여야 한다는 것을 제시하였다.

참고문헌

1. I. Eckerman, "The Bhopal Saga Causes and Consequences of the World's Largest Industrial Disaster", Universities Press, Hyderabad, India(2005).
2. The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 3th Edition(2002).
3. Summary of Dangerous Materials, Fire and Disaster Management College(1991).
4. Fire Protection Handbook, 9th Edition vol II(2003).
5. KS M 2010, "Testing Methods for Flash Point of Crude Oil and Petroleum Products".
6. S. Yagy, "The Graph on the Temperatures of Flash-points Flammability Limits", J. Japan Soc. Safety Engineering, Vol. 24, No. 3, pp.152-158(1985).
7. Chemical Properties Handbook, "Physical, Thermodynamics, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals", McGRAW-HILL, Carl L. Yaws(1999).