Journal of the Korea Concrete Institute
Vol. 27, No. 6, pp. 695~703, December, 2015
http://dx.doi.org/10.4334/JKCI.2015.27.6.695

pISSN 1229-5515
eISSN 2234-2842

다자비교시험을 통한 화학혼화제 고형분량 시험법의 신뢰성 및 FT-IR 분석에 대한 효용성 평가

김진철 [1)*] · **유혁진** [2)] · **김홍삼** [1)] · **박고은** [1)]

[1)]한국도로공사 도로교통연구원 [2)]한국SGS 건설시험연구원 건설재료연구시험센터

A Round Robin Study of Solid Content Test and Applicability Estimation of FT-IR Analysis for Chemical Admixtures

Jin-Cheol Kim,[1)*] Hyeok-Jin Yoo,[2)] Hong-Sam Kim,[1)] and Ko-Eun Park[1)]

[1)]Korea Expressway Corporation 50-5, Sancheok, Dongtan, Hwaseong, Gyeonggi 18489, Rep. of Korea

[2)]SGS Korea Co., Ltd., Madu-ri, Songtan, Pyongtaek, Gyeonggi 18489, Rep. of Korea

ABSTRACT Acceptance criteria for chemical admixtures of cement concrete were investigated in domestic and international specifications. The reliability was verified for solid content test method of chemical admixture examined statistical analysis by round robin test. The applicability of FT-IR spectroscopy for qualitative measurement of multi-compound chemical admixtures verified. From solid content experimental results, outlier analysed using Cochran, Grubbs and Dickson's Q test. Repeatability and reproducibility standard deviation for solid content results showed 0.25 and 0.098% respectively according to KS A ISO 5725-2 procedure, it can be confirmed reliability of test methods. FT-IR spectrum of liquefied or oven-dried chemical admixtures condition showed big differences. It is needed that the FT-IR analysis is performed on dry material. However there's no difference with the applicability of FT-IR spectroscopy for multi-compound chemical admixtures. So the utility of method analysis could not identify.

Keywords : acceptance test, round robin test, reliability verificatrion, repeatability and reproducibility standard deviation

1. 서 론

화학혼화제는 콘크리트 제조, 시공 및 사용에 있어 기본 원재료로 해결할 수 없는 성능의 향상, 기능부여를 목적으로 사용되며, 오늘날의 콘크리트에서 기본 원재료만큼 중요한 재료로 인식되고 있다. 화학혼화제는 대부분 사용상의 편의를 위하여 액상으로 공급되며, 현장 반입 시 품질의 적정성 여부를 확인하기 위하여 인수검사 단계를 필요로 한다. KS F 2560[1)]에서는 콘크리트 품질을 기반으로 화학혼화제의 품질을 규정하고 있으므로 현장에 도착된 화학혼화제의 품질 적정성을 평가하기 위해서는 콘크리트 시험을 필요로 한다. 그러나 현장에서 사용되는 콘크리트 원재료는 시기에 따라 변화되기 때문에 공급원 승인단계에서 사용된 원재료와 인수검사 단계에서 사용되는 원재료의 품질변동으로 인하여 품질변화의 직접적인 원인 분석이 모호한 경우가 많다. 또한 KS F 2560에 규정된 품질기준 만족여부를 인수검사 기준으로 활용한다면 시간적, 경제적 손실이 발생할 뿐만 아니라 원재료 변동으로 시험결과의 합·부 판정에 제조사와 사용자의 의견대립으로 인수검사의 본래취지와 전혀 다른 상황이 재현될 수 있다.

이와 관련하여 미국 표준규격(ASTM C 494[2)])에서는 반입 로트의 균질성(uniformity and equivalence tests)을 평가하고 있으며, 유럽규격(EN 934[3)]) 등에서는 화학혼화제의 물리 화학적 측정에 의한 특징을 평가할 수 있는 일반 규정(general requirements)을 두고 있고 미국 FHWA에서는 AE제에 대하여 기포소산특성(foam drainage), 기포지수(foam index) 평가방법[4)] 등을 제안하고 있다.

따라서 본 연구에서는 화학혼화제 인수검사로 활용중인 시험법에 대한 국내외 기준을 살펴보고, 현재 한국도로공사에서 활용 중인 고형분량을 대상으로 KS A ISO 5725-2에 규정된 시험방법 및 결과의 정밀도 평가방법에 따라 시험법의 신뢰도를 검증하였다. 또한 화학혼화제 정성분석에 사용되는 적외선 흡수 스펙트럼 분석기(FT-IR)

*Corresponding author E-mail : jckim1213@naver.com
Received July 16, 2015, Revised September 3, 2015, Accepted September 3, 2015

를 활용하여 혼화제의 상태(액상 및 고상) 및 다성분을 포함하는 경우에 대한 기기분석의 효용성을 검증하였다.

2. 인수검사 시험기준 및 시험 개요

2.1 국내기준

국토해양부고시 제2009-780호 건설공사 품질시험기준[5]에서 건설공사 품질기준으로 KS F 2560의 콘크리트 기반 시험종목을 표시하고 있으며, 시험기준으로서 감수율, 압축강도 및 FT-IR 등에 대한 규정을 언급하고 있으나 KS F 2560에서는 FT-IR에 대한 규정은 없다. 또한 시험빈도수를 3개월 이상 저장하여 재질의 변화가 있다고 인정되는 때마다 시험을 하도록 규정하고 있어 현장 도착시 화학혼화제 인수검사기준으로 활용이 불가한 실정이다.

한국도로공사에서는 현장에 반입되는 화학혼화제의 품질에 대한 균일성을 평가하기 위하여 ASTM C 494에서 제시하고 있는 고형분량과 비중시험을 인수검사 기준으로 채택하였다.[6] 이 기준에서는 공급원 승인 이전단계에서 현장 시험실을 주체로 한 사전품질시험과 화학혼화제 최초 입수시 측정된 고형분량과 비중을 기준값으로 하여 품질변동의 허용범위를 매 혼화제 인수시 시험하여 각각 ±12% 및 물의 비중을 뺀 값에 대하여 ±10%로 규정하였다. 또한 KS F 2560에 규정된 동결융해시험 기준을 분석하여 고속도로 공사용 화학혼화제의 동결융해시험은 A법(수중동결 및 수중융해)으로 실시하고 KS F 2560에 규정된 바와 같이 200싸이클에서 80% 이상으로 규정한 바 있다. 동 지침은 2014년 개정되면서 국내 유통중인 화학혼화제의 품질현황을 고려하고 현장 시험실 및 제조사의 의견방영을 통하여 고성능감수제 품질기준을 신설하고 화학혼화제 중에 포함된 염화물량 및 전체 알칼리량에 대한 기준[7]을 신설하였다. 또한 고형분 및 비중의 허용범위차를 EN 934-1의 규격을 참조하여 기준 고형분량 25%, 기준 밀도 1.1 kg/L를 기준으로 이원화하여 운영하고 있다(상세 내용 Table 2 참조).

2.2 국외기준

JIS A 6204[9]에서는 형식평가시험 및 통상관리시험으로 구분하고 있으며 형식평가시험은 제품 개발 당시 성능 확인을 위한 전항목 시험이며, 통상관리시험은 형식평가시험으로 확인된 품질과 동일제품인지 여부를 정기적으로(1회/3개월, 압축강도 1회/1년) 평가하는 일부 항목 시험(감수율, 슬럼프 및 공기량 경시변화, 응결시간, 염소이온량 및 전알칼리량, 압축강도 등)이다. 통상관리시험에서도 감수율, 슬럼프 및 공기량 경시변화, 응결시간, 압축강도 등 콘크리트를 기반으로 규정함으로서 골재 입도변동 등 원재료 변동에 대한 대응이 미약해 인수검사 기준으로 활용하기에는 문제가 있다.

ASTM C 494에서는 품질관리 단계별 검사항목을 규정하고 있다. 혼화제의 최초 승인단계(Level I)에서는 일반품질 및 균질성에 대하여 평가하고, 구매자 요구에 따른 제한 평가단계(Level II)에서는 감수율, 응결시간, 압축강도 등 주요 품질항목을 평가하며, 균질성과 반입로트의 품질변동을 평가하는 단계(Level III)에서는 현장 도착 화학혼화제의 품질균일성을 평가하기 위하여 감수제 계열의 경우 고형분량 및 비중, AE제의 경우 고형분량, pH 및 모르타르 공기량 변동 범위를 평가하도록 하고 있다.

EN 934-1에서는 화학혼화제의 안정적 품질을 유지하기 위하여 Table 1과 같이 유효성분, 절대밀도, 고형분량, pH, 염소이온량 등 균질성 평가를 위한 총 11종류의 일반사항을 규정하고 있다. 이 표에서 균일성과 색에 대해서는 육안관찰로 정의하고 있으며, 유효성분에 대해서는 기준 혼화제의 적외선 흡수 스펙트럼과 동일해야 한다고 규정하고 있고 일반규정 및 품질기준에 대하여 각 혼화제별로 제조자의 품질확인 빈도를 설정하고 있다. 예를 들어 AE제의 경우 인수검사를 위한 일상시험에는 육안검사, 색, 고형분량, pH를 측정하도록 하고 있으며, 콘크리트의 공기량 평가는 1년 중 3회 또는 매 1,000톤당 1회의 시험을 실시하고, 압축강도, 기포간격계수와 같은 시험은 1년 1회 정도로 규정하고 있다.

Table 1 Guideline for acceptance testing of specifications

	Division	The main test method and evaluation item
JIS A 6204	1	· All items test
	2	· Water reducing ratio, slump, air, total chlorine, compressive strength etc.
ASTM C 494	I	· During the initial approval stage · Quality standards, all items and equivalence tests
	II	· Limited quality tests according to purchaser request · Quality standards, some of the items
	III	· Quality change test of import level · Equivalence tests (solid, density, pH, air etc)
EN 934-1	1	· Homogeneity
	2	· Colour
	3	· Effective component
	4	· Absolute density (for liquid admixtures only)
	5	· Conventional dry material content
	6	· pH value (for liquid admixtures only)
	7	· Total chlorine
	8	· Water soluble chlorine
	9	· Alkali content (Na_2O equivalent)
	10	· Corrosion behaviour
	11	· Silicon dioxide SiO_2 content

Table 2 Acceptance criteria for solid content and density of chemical admixtures

	Solid content	Absolute density
ASTM C 494	$0.88T \leq X \leq 1.12T$	$\rho_{adm} \times 10\%$, $\rho_{adm}-\rho_{water} \geq 0.01$ $\rho_{adm} \pm 0.01$, $\rho_{adm}-\rho_{water} < 0.01$
EN 934-1	$0.95T \leq X \leq 1.05T$, $T \geq 20\%$ $0.90T \leq X \leq 1.10T$, $T < 20\%$	D±0.03, D>1.10kg/l D±0.02, D≤1.10kg/l
Korea Expressway Corps.	$0.95T \leq X \leq 1.05T$, $T \geq 25\%$ $0.90T \leq X \leq 1.10T$, $T < 25\%$	D±0.03, D>1.10kg/l D±0.02, D≤1.10kg/l

Remark) T : standard value, X : test value,
ρ_{adm} : density of admixture,
ρ_{water} : distilled water of admixture
D : density of admixture

Table 2는 ASTM C 494 및 EN 934에서 제시하고 있는 고형분량 및 비중의 인수검사 허용변동범위를 정리한 것이다. 이 표에서 ASTM C 494는 혼화제 종류에 관계없이 제조자가 제출한 고형분량 변동범위의 중앙값에 대하여 ±12%를 제시하고 있는 반면 EN 934에서는 기준 혼화제 고형분량이 20% 이상인 경우 ±5%, 20% 미만인 경우 ±10% 변동범위를 제시하고 있어 ASTM C 494에 비하여 엄격한 품질관리를 요구하고 있다. 또한 절대밀도에 대해서도 ASTM C 494에서는 혼화제와 증류수의 밀도차가 0.01 이상인 경우 기준값 대비 10%의 허용변동범위인 반면, EN 934에서는 밀도 1.1 kg/l을 기준으로 0.02 또는 0.03의 변동범위를 제시하고 있다. 한국도로공사에서는 전술한 바와 같이 ASTM C 494를 참조하여 2010년 잠정기준,[6] EN 934-1를 참조하여 2014년 개정기준[7]을 시행한 바 있다.

2.3 시험개요

2.3.1 고형분량 시험법의 신뢰성 검증

김진철 등[8]에 따르면 화학혼화제의 고형분량은 콘크리트 품질변동에 중요한 인자이다. 그러나 한국도로공사에서 자체 규정한 화학혼화제 인수검사기준의 시행에 있어 총 3회의 현장점검이 진행되는 동안 현장 시험실로부터 고형분량 시험법의 신뢰성에 대한 많은 의문점이 제기되어 왔다. 국외 기준의 도입단계에서 검토되어야 할 시험법의 신뢰성 검증이 미비한 상황에서 혼화제 제조사에서는 시험법의 신뢰성 검증을 위하여 여러 공인시험기관에 시험 의뢰하였으나 시험기관마다 서로 다른 측정결과를 제시하면서 시험방법의 신뢰성 검증이 필요한 상황이 발생하였다. 따라서 본 연구와 같이 통계분석을 통하여 다자시험에 의한 시험자간 비교시험으로 시험방법의 신뢰성 검증이 필요하였다. 본 시험은 KS Q ISO 13528-2009[10]에 규정된 시험기관 간 비교 숙련도 시험에 대한 통계적 방법에 따라 계획되었다. 현장시험실은 고속도로 건설공사중인 12개 현장시험실을 선정하였다. 시험대상 혼화제는 현장에서 주로 사용되는 리그닌계 감수제(이하 LG), 준 폴리칼본산계 고성능감수제(이하 Semi-PC 또는 S-PC) 및 폴리칼본산계 고성능감수제(이하 PC) 3종류로 하였다. 또한 혼화제의 고형분량은 각 혼화제의 변동성을 3수준으로 계획하였으므로 총 9종류의 혼화제가 12개 현장에 배포되었고, 그 결과를 KS A ISO 5725-2에서 규정하고 있는 「측정방법 및 측정결과의 정확도(진도 및 정밀도) - 제2부 : 표준측정방법의 반복정밀도 및 재현정밀도를 구하기 위한 기본방법」[11]에 따라 분석하였다. 분석방법에 대한 상세한 설명은 시험결과로부터 본 논문의 3장에서 후술하였다.

2.3.2 FT-IR 시험의 효용성 검증

FT-IR (Fourtier transform infrared spectroscopy, 적외선 분광분석기)은 빛이 파장에 따라 간섭현상을 일으키는 것을 이용하여 시간에 따른 간섭도를 퓨리에 변환하여 특성을 구한 적외선 스펙트럼으로부터 유기물을 정성분석으로 평가하는 분석기기이다.

유기물로 구성된 화학혼화제의 품질관리 항목으로서 ASTM C 494 및 EN 934-1에 규정되어 있으며, 시험법은 ASTM C 494 18.1 및 EN 480-6에 규정하고 있다. 두 시험방법 모두 정량 분석을 위해 KBr 펠렛법을 사용하지만, 주성분 피크의 상대 세기를 나타내는 시험방법의 특성상 숙련되지 않은 비전문가의 정량분석은 불가능하며, 정량분석 결과의 신뢰도가 매우 낮은 문제점이 있다.

또한 KS F 2560에서는 별도 규정은 없으나 국토교통부 제정 건설공사 품질시험기준에서는 KS M 0024에 규정된 방법으로 제조회사별 및 3개월 이상 저장하여 재질의 변화가 있다고 인정되는 때마다 실시하도록 규정하고 있다. 다만, KS M 0024에서는 FT-IR 시험에 대한 일반사항을 규정하고 있어 콘크리트용 화학혼화제의 특성에 적합한 방법을 규정하고 있지 않아 이에 대한 검토가 필요하였다. 본 연구에서는 혼화제의 상태(액상 및 건조시료)에 따른 FT-IR 특성피크의 변화와 2종 이상의 혼화제를 혼합하였을 때 FT-IR의 파형 변화를 통하여 혼합된 재료의 검출특성에 대한 검토를 실시하였다.

3. 시험결과

3.1 고형분량 시험법의 신뢰성 검증

3.1.1 고형분량 시험법 비교

화학혼화제의 고형분량 측정 시험법으로서는 Table 3과 같이 ASTM C 494 및 EN 480-8 시험법이 있으며 두 시험 방법 모두 혼화제를 건조시켜 건조 전후의 질량 변화율로 고형분량을 계산한다. 하지만 ASTM C 494의 경우 증발접시에 실리카질 모래(Ottawa 표준사, 20-30 mesh)를 깔고 혼화제를 건조시키는 반면 EN 480-8에서는 혼화제만을 사용하여 4시간 동안 건조시켜 질량 변화율로 계산한다. 이 방법은 KS M 0009와 유사한 특징이었다.

ASTM C 494 및 EN 480-8에서 규정하는 방법에 대하

Table 3 Quality standard of solid and density

	ASTM C 494	EN 480-8
Drying method	Standard sand method	Direct drying admixture
Drying time	17±1/4(h)	4(h)

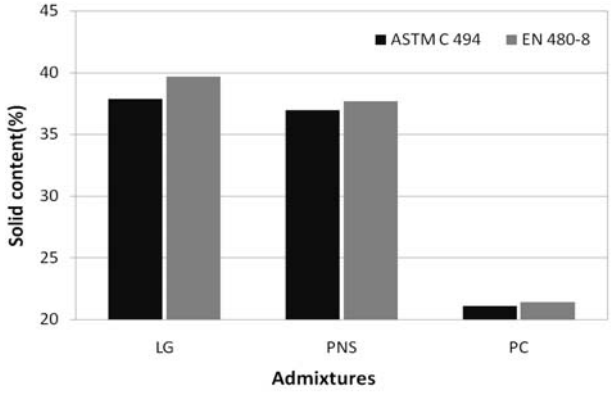

Fig. 1 Solid content test results

여 리그닌계(LG) 및 폴리칼본산계(PC)의 고형분량 시험을 실시하였으며, 그 결과를 정리한 것이 Fig. 1이다. 이 그림에서 EN 480-8 방법의 경우 고형분량이 높은 리그닌계 감수제는 가열건조 시 액체 표면의 증발에 의한 피막이 형성되어 내부의 감수제가 증발될 수 없기 때문에 ASTM C 494 시험법에 비하여 약 5% 정도 높은 고형분량을 나타냄을 알 수 있다. ASTM C 494 시험법의 경우 전술한 바와 같이 이러한 문제점에 대응하기 위하여 증발접시 바닥에 반응성이 없는 실리카질 모래를 깔아서 항량이 될 때까지 측정한다.

예비시험 결과로부터 ASTM C 494 시험법이 적정한 것을 알 수 있다.

3.1.2 다자시험에 의한 고형분량 시험법의 신뢰성 검증

다자시험에 의한 시험자간 비교시험을 실시하기 위한 방법으로 KS Q ISO 13528-2009에서는 시험기관에 배포되는 시험물질의 설정값 결정방법 5가지를 제안하고 있다. 본 연구에서는 미리 설정된 비율로 혼합하는 방법으로 총 9종류의 혼화제를 제조하였으며, 시료의 균질성을 평가하기 위하여 주성분별로 1개 시료를 무작위로 선정하여 시험자 2인이 고형분량을 3회 측정하고 통계분석한 결과를 Table 4와 같이 정리하였다. 이 표에서 측정결과의 등분산성은 F-검정을 이용하였으며, 그 결과 자유도 3, 유의수준 5%에서 혼화제 종류에 관계없이 F비가 기각치보다 크게 적은 결과를 나타내어 두 시험자의 결과는 등분산임을 확인할 수 있었다.

또한 두 시험자간 평균값에 대한 유의성을 검정하기 위하여 t-검정을 실시하였다. 자유도 4, 유의수준 5%에서 혼화제 종류에 관계없이 통계량이 기각치보다 적은 값을 나타내어 두 시험자에 의한 평균값은 차이가 없음을 확인하였고, 이상의 결과로부터 다자시험에 사용될 시험 혼화제의 균질성을 확인할 수 있었다.

고형분량 시험방법의 신뢰성을 확인하고자 전술한 바와 같이 9종류 혼화제를 12개 현장 시험실에 배포하고 각 혼화제에 대하여 2회 반복시험을 실시하여 혼화제 종류별 평균과 표준편차를 산출하였다. 각 시험실에서 실시한 측정값에 대하여 이상값을 확인하기 위하여 Cochran 검정결과를 유의수준 5%에 대하여 정리한 것이 Table 5이다.

Cochran 검정은 정규분포에 따른다고 가정된 시험실내 시험결과의 등분산을 검정하는 방법으로서 다음 식으로 정의된다.

Table 4 Homogeneity test results of reference materials

Classifications			LG(3)		Semi-PC(2)		PC(3)	
			No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2
Test results(%)			37.86	37.92	19.03	18.45	21.05	21.32
			37.89	37.90	18.47	18.83	21.35	21.44
			37.86	37.92	19.15	19.10	20.91	21.11
Average(%)			37.87	37.91	18.88	18.79	21.10	21.29
Variance(%)			0.00	0.00	0.13	0.11	0.05	0.03
F-Test	Numbers		3	3	3	3	3	3
	Degree of freedom		2	2	2	2	2	2
	F ratio		2.26	-	1.24	-	1.78	-
	Critical value : One-tail		19		19		19	
T-test	Degree of freedom		4	-	4	-	4	-
	t Value		-0.02		0.32		-1.15	
	Critical value	one-tail	2.13		2.13		2.13	
		two-tail	2.78		2.78		2.78	

Table 5 Cochran test results

Types	LG			Semi-PC			PC		
Level	1	2	3	1	2	3	1	2	3
$s_{\max}$	0.288	0.212	0.141	0.141	0.283	0.187	0.244	0.160	0.479
$\sqrt{s_i^2}$	0.110	0.075	0.070	0.047	0.075	0.090	0.087	0.041	0.279
Cochran value	0.756	0.597	0.286	0.426	1.061	0.389	0.683	0.620	0.823
C(2:0.05)	0.541	0.541	0.541	0.541	0.541	0.541	0.541	0.541	0.541
Judgement	N.G.	N.G.	O.K.	O.K.	N.G	O.K.	N.G.	N.G.	N.G.
error(%)	-2.0	1.3	-	-	0.4.	-	2.4	1.4	1.2

Table 6 Grubbs test results

Types	LG			Semi-PC			PC		
Level	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Min.	23.46	30.41	37.59	14.90	19.03	22.86	15.02	18.13	21.05
Max.	24.62	31.74	38.97	15.70	19.50	23.46	15.65	18.57	21.6
Average	24.12	31.18	38.23	15.33	19.32	23.19	15.38	18.36	21.31
s	0.344	0.371	0.400	0.213	0.157	0.208	0.174	0.129	0.152
G_{min}	1.919	2.075	1.600	2.019	1.847	1.587	2.069	1.783	1.711
G_{max}	1.453	1.509	1.850	1.737	1.146	1.298	1.552	1.628	1.908
G(n=12, 0.05p)				2.412					

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sqrt{s_i^2}} \quad (1)$$

여기서, C : Cochran's C statistic

$s_{\max}$: maximum standard deviation of data series

s_i : standard deviation of data series

Cochran 검정은 시험실내 측정결과의 변동을 평가하는 것으로 같은 반복수의 측정결과에서 계산된 표준편차 중 최대값 만을 검정하는 이상치의 한쪽 검정으로 이 표에 따르면 LG 1, LG 2, PC1, PC2 및 PC 3에 최대 표준편차를 나타낸 시험실의 값이 이상 값으로 판정되었다. KS A ISO 5725-2에서는 이상 값으로 판정된 시험실에 대해서는 발생원인에 대한 조사 및 정정이 필요한 것으로 기술하고 있다.

최대 표준편차가 발생한 시험실에 대하여 고형분량 측정값과 각 수준별 기준 고형분량(설정된 혼합비율로 계산된 고형분량)의 차이로부터 계산된 오차율은 0.4~2.4% 수준을 나타내었다. 이 값은 Table 2에서와 같이 ASTM C 494에서 제안하고 있는 허용 범위 12%, 한국도로공사에서 기준 고형분량에 따라 차등 적용하고 있는 허용범위 5 및 10% 보다 크게 작은 값으로 결과에 영향을 미치지는 않지만 시험방법의 신뢰성 향상을 위해서는 향후 대상 시험실에 대한 시험법 지도가 필요할 것으로 판단된다.

Table 6은 각 혼화제 고형분 수준별 Grubbs 검정결과를 정리한 것이다. Grubbs 검정은 정규분포로 가정된 시험결과의 이상값 유무를 검정하는 방법으로서 본 연구에서는 시험실간 측정결과에 대한 변동을 평가하는데 사용하였다. Grubbs 검정통계량은 다음 식으로 계산된다.

$$G_p = \frac{(x_p - \bar{x})}{s} \quad (2)$$

여기서, G_p : Grubbs statstics

x_p : maximum or minimum value of data series

$\bar{x}$: average of data series

s : standard deviation of data series

이상값은 통계적 자료 분석의 결과를 왜곡시키거나, 자료 분석의 적절성을 위협하는 변수값 또는 사례를 말한다.

이 표에서 12개 시험실에 대한 유의수준 5%에 대한 Grubbs의 기각치 2.412보다 낮은 값을 나타내어 측정결과사이의 균질성이 검증되었고, 고형분량 시험결과들의 분포상 이상값은 없는 것으로 판단할 수 있다.

Grubbs 검정을 통하여 고형분량 시험결과들의 이상치가 없는 것으로 판단되었으나, 추가로 Dixon의 Q 검정에 의한 이상치 검정을 실시하였으며, 그 결과를 Table 7에 나타내었다.

Dixon's Q 검정은 12개 시험실에서 측정된 고형분량 값의 최대값과 최소값 그리고 차선으로 크고 작은 값

Table 7 Dixon's Q-test results

Types	LG			Semi-PC			PC		
Level	1	2	3	1	2	3	1	2	3
$Q_{exp(max)}$	0.248	0.332	0.828	0.272	0.289	0.361	0.242	0.387	0.353
$Q_{exp(min)}$	0.153	0.196	0.124	0.229	0.106	0.205	0.225	0.170	0.082

과 각각 시료의 평균값을 토대로 다음 식에 따라 계산되었다.[12)]

$$Q_{\exp(\max)} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \tag{3}$$

$$Q_{\exp(\min)} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \tag{4}$$

여기서, Q_{exp}: Q-test statstics

x_n: maximum value of data series

x_{n-1} : closest value to maximum of data series

x_2 : closest value to minimum of data series

x_1 : minimum value of data series

95% 신뢰수준에서, n=12의 기각한계치 Q_{crit}는 0.426이며 이 표에서와 같이 최대값 및 최소값에 대한 계산값이 모두 검정값(Q_{crit}) 보다 작으므로 이상값은 없는 것으로 판단할 수 있다.

이상의 통계분석결과로부터 12개 현장시험실에서 실시된 총 9종의 혼화제 고형분량 시험결과는 이상값이 없는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 화학혼화제 주성분에 따른 수준별로 평균, 반복분산, 시험실간 분석을 다음과 같이 계산할 수 있다.

측정수준에 따른 평균은

$$\hat{m}_j = \overline{\overline{y_j}} = \frac{\sum_{i=1}^{p} n_{ij}\overline{y_{ij}}}{\sum_{i=1}^{p} n_{ij}} \tag{5}$$

반복분산은

$$s_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{p}(n_{ij}-1)s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^{p}(n_{ij}-1)} \tag{6}$$

시험실간 분산은

$$s_{Lj}^2 = \frac{s_{cj}^2 - s_{rj}^2}{\overline{\overline{n_j}}} \tag{7}$$

여기서,

$$s_{cj}^2 = \frac{1}{p-1}\sum_{i=1}^{p} n_{ij}(\overline{y_{ij}} - \overline{\overline{y_j}})^2 = \frac{1}{p-1}\left[\sum_{i=1}^{p} n_{ij}(\overline{y_{ij}})^2 - (\overline{\overline{y_j}})^2 \sum_{i=1}^{p} n_{ij}\right]$$

$$\overline{\overline{n_j}} = \frac{1}{p-1}\left[\sum_{i=1}^{p} n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^{p} n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^{p} n_{ij}}\right] \tag{8}$$

으로 계산된다. 확률변수이므로 이 계산에서 얻어지는 s_{Lj}^2 가 음수가 되는 경우 그것을 0으로 한다. 또한 시험실간 재현정밀도는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$s_{Rj}^2 = s_{rj}^2 + s_{Lj}^2 \tag{9}$$

이상의 정밀도 계산절차에 따라 계산된 수준별 반복정밀도와 재현정밀도를 계산한 결과가 Table 8이다. 이 표에서 각 시험실에서 2회 시험한 고형분량 측정결과의 표준편차(반복표준편차) 평균은 0.09%이었으며, 각 수준별 표준편차의 범위는 0.059~0.152%로 변동계수 1% 미만으로 정밀도가 매우 높은 결과를 나타내었다.

또한 현장 시험실에서 서로 다른 시험자에 의한 재현도를 평가한 표준편차(재현 표준편차)의 평균은 0.25%이었으며, 각 수준별 표준편차의 범위는 0.14~0.40%로 반복표준편차에 비하여 높은 값을 나타내었고, 변동계수도 0.74~1.45% 사이에 존재하였다.

또한 고형분량에 따른 시험결과의 산포를 비교해 보면 고형분량이 높은 혼화제의 경우 재현표준편차가 증가하는 결과를 나타내었다. 그러나 표준편차의 절대값이 매우 낮기 때문에 시험법의 신뢰도는 매우 높다는 것을 알 수 있

Table 8 Repeatability and reproducibility standard deviation

Types	Level	Average($\hat{m}_j$)	S_{rj}*	S_{Rj}**
LG	1	24.12	0.096	0.350
	2	31.18	0.077	0.369
	3	38.23	0.076	0.404
PC(S)	1	15.33	0.063	0.218
	2	19.32	0.120	0.178
	3	23.19	0.087	0.217
PC	1	15.38	0.085	0.184
	2	18.36	0.059	0.136
	3	21.31	0.152	0.187
Average			0.090	0.249

Remark) * : repeatability standard deviation(S_{rj})

** : reproducibility standard deviation(S_{Rj})

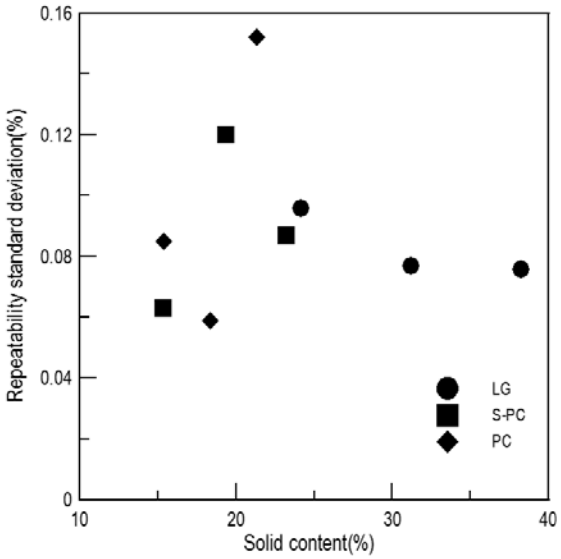

Fig. 2 Dependency of repeatability standard deviation

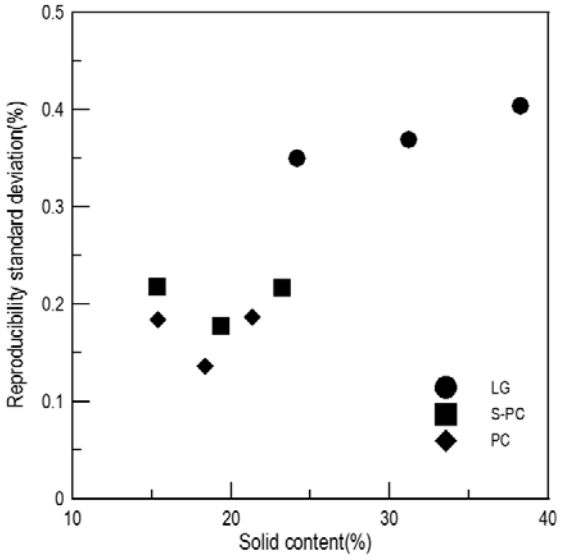

Fig. 3 Dependency of reproducibility standard deviation

다. 예를 들어 리그닌계열 측정수준 1의 경우 평균 24.12%에 대하여 고형분량 시험결과가 정규분포를 따른다고 가정하였을 때 동일시험법으로 측정한 결과의 95%는 ±0.58% 범위에 있음을 의미한다.

마지막으로 계산된 반복 및 재현 표준편차의 종속성을 평가한 결과를 Fig. 2 및 3에 나타내었다. 이 그림에서 화학혼화제 고형분량 시험방법에 대한 반복 및 재현 표준편차는 고형분량과 함수관계가 성립되지 않으며, 결과적으로 종속성이 없음을 확인할 수 있었다.

3.2 FT-IR 적용성 평가

3.2.1 액상 및 건조시료의 FT-IR 적용성 평가

FT-IR 측정시 수분제거는 피크의 상대적 강도에 큰 영향을 미친다. 이 문제로 ASTM C 494의 18.1 및 EN 480-6

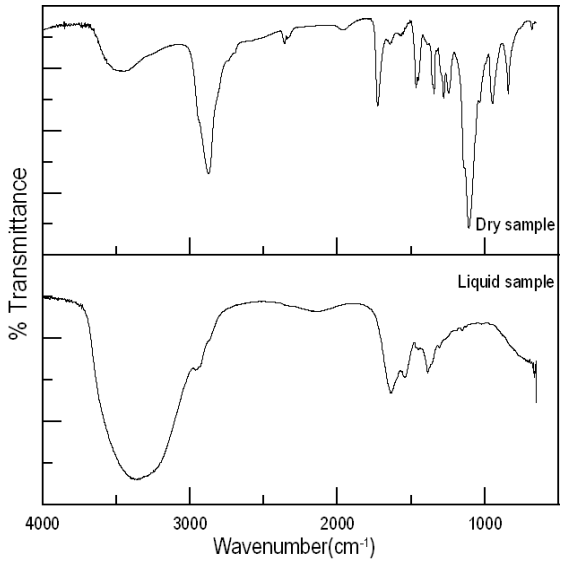

Fig. 4 FT-IR peak analysis due to sample condition

에 규정된 시료의 전처리 방법으로서 건조시료의 KBr 펠렛방법이 제안되고 있다. 근래에는 액상시료를 투입하면 측정 중 건조시켜 KBr 펠렛방법과 유사한 결과를 나타내는 장치도 개발되어 있다.

전술한 바와 같이 국토교통부 제정 건설공사 품질시험기준에서는 FT-IR 시험결과 제출을 의무화하고 있다. 고속도로 건설공사에 제출된 FT-IR 측정결과에서는 대부분 파수 3,400 cm^{-1} 부근에서 수분의 특성피크가 매우 큰 시험결과가 제출되어 화학혼화제의 특성피크 검색이 곤란한 경우가 많다. 따라서 시료의 건조상태에 따른 FT-IR 측정결과를 정리한 것이 Fig. 4이다.

폴리칼본산계 고성능감수제는 일반적으로 C-H기 3,080, C=O기 1,730 COO^{-}기 1,575, 1,418 C-O기 1,188, 1,043 cm^{-1}에서 주요 특성피크가 나타나며, 원료로 사용된 MPEG (methoxy-polyethylene glycole)로 인하여 2,930 cm^{-1} 부근에서 PEG C-H기가 나타나게 된다. 건조시료의 경우 이러한 경향을 잘 파악할 수 있으나 액상시료의 경우 3,400 cm^{-1} 부근의 수분 특성피크가 매우 크게 분포함에 따라 다른 특성피크는 상대적 강도가 낮아지므로 2,000 cm^{-1} 이하의 특성피크가 둔감해지는 결과를 나타내었다. 따라서 화학혼화제의 FT-IR 측정시 특성피크 파악을 위해서는 건조시료를 사용해야 함을 알 수 있다.

3.2.2 혼합된 혼화제의 FT-IR 적용성 평가

현장에 반입되는 화학혼화제는 KS F 2560에서 규정하는 품질기준을 만족하면서 제조사의 가격 경쟁력을 고려하여 여러 가지 종류의 부재료가 혼합된다. 혼화제 제조사에서는 폴리칼본산계 고성능감수제의 경우에도 준 폴리칼본산계, 변성 폴리칼본산계 및 폴리칼본산계 고성능감수제로 구분하여 주성분별로 2종 이상의 혼화제가 혼합되는 경우도 있다. 또한 고성능 AE감수제는 고성능감수제에 AE제를 일부 혼합하여 제조되고 있다.

이러한 제조 특성을 고려하여 고성능 AE감수제 또는 다성분 혼화제의 FT-IR 특성피크 변동성을 확인하기 위하여 고성능감수제에 AE제를 사용한 경우와 변성 폴리칼본산계 고성능감수제에 사용되는 리그닌계 감수제의 혼합 효과를 검토하였다.

먼저 AE제를 0~5%까지 5단계로 첨가율을 변화시키면서 FT-IR의 변동성을 평가하였다. 본 연구에서 사용한 폴리칼본산계 고성능감수제의 특성피크는 전술한 바와 같으며, SLES (sodium lauryl ether sulfate)를 주 성분으로 하며 2,910, 2,850, 1,470, 1,210, 1,020 cm^{-1} 부근에서 특성피크를 나타내는 제품이다.

Fig. 5는 AE제, 폴리칼본산계 고성능감수제 및 AE제 5% 첨가 고성능 AE감수제의 FT-IR 측정결과를 정리한 것이다. AE제가 첨가되었음에도 불구하고 상대적인 피크의 차이는 있으나 폴리칼본산계 고성능감수제 주요 피크에 중첩되어 AE제 첨가에 따른 피크의 변동은 확인할 수 없었다.

변성 폴리칼본산계 고성능감수제는 폴리칼본산계 고성능감수제와 리그닌계 감수제가 혼합되는 경우가 대부분이다. 따라서 리그닌 40% 혼합한 경우에 대하여 폴리

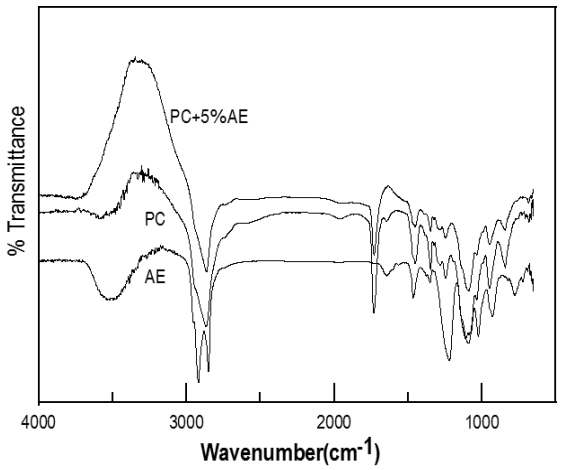

Fig. 5 FT-IR analysis of PC, AE and PC+5% AE

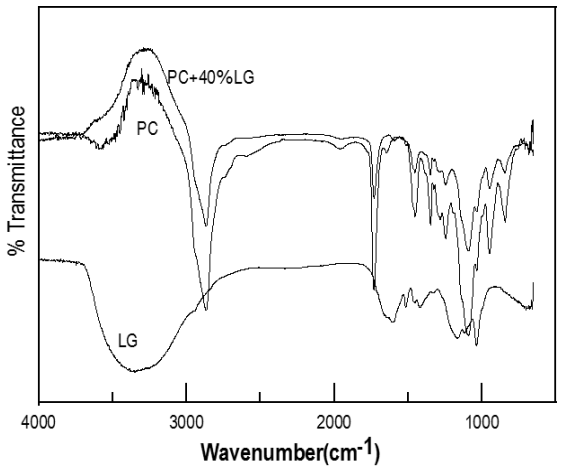

Fig. 6 FT-IR analysis of PC, LG and PC+40%LG

칼본산계 고성능감수제의 FT-IR 측정결과를 정리한 것이 Fig. 6이다. 본 연구에 사용된 리그닌의 특성피크는 C-H기 2,960, C=C기 1,590 C-C기 1,420, 1,270, 1,192, 1,182, 1,127, 1,050 cm^{-1} 부근이며, C-O기는 1,182 및 1,050 cm^{-1}에서 측정되었는지가 매우 중요하다. 또한 설포네이션 반응의 결과를 나타내는 S=O기가 1,170 부근에서 나타난다.

이 그림에서 리그닌계 감수제가 40% 혼합되었음에도 불구하고 Fig. 5와 동일하게 폴리칼본산계 고성능감수제 특성피크만 나타났으며, 리그닌계 감수제 첨가 효과를 확인할 수 없었다.

이상의 시험결과로부터 정성분석으로서 함유된 성분에 대한 분석을 위주로 시행되는 FT-IR에서 2종 이상의 혼화제가 혼합된 혼화제의 경우 분석기기의 효용성을 확인할 수 없었다.

4. 결 론

본 연구에서는 화학혼화제의 인수검사 기준으로써 고형분량 측정시험의 신뢰성을 현장 시험실간 다자비교 시험에 의한 통계분석을 통하여 검증하였다. 또한 화학혼화제 정성분석에 사용되는 FT-IR의 효용성에 대하여 고찰하였다.

1) 현장에 반입되는 화학혼화제의 품질 균일성을 평가하기 위해 화학혼화제 인수검사 기준으로 활용중인 ASTM C 494에서 제시하고 있는 규정된 표준사를 활용한 고형분량 시험법은 액체 표면의 증발에 의한 피막 형성을 억제함으로써 시험의 적정성을 확인할 수 있었다.
2) 12개 현장시험실의 고형분량 시험결과에 대하여 시험실내 측정결과의 변동성을 평가하는 Cochran 검정 결과 6개 시험실의 시험값이 이상값으로 판정되어 시험법의 지도가 필요하였다. 그러나 기준 고형분량으로부터 계산된 오차율은 0.4~2.4% 수준을 나타내어 한국도로공사 허용기준인 10% 보다 크게 작은 값임을 확인할 수 있었다.
3) 시험실간 측정결과에 대한 변동을 평가하는 Grubbs 및 Dixon의 Q검정결과 이상치가 없는 것으로 판정되었다. 또한 KS A ISO 5725-2 절차에 따라 계산된 12개 현장시험실의 다자비교시험결과 고형분량 시험의 반복 및 재현 표준편차는 각각 0.09 및 0.249%이었으며, 표준편차의 종속성도 없는 것을 확인할 수 있었다.
4) 화학혼화제 상태에 따른 FT-IR 평가결과 액상시료를 사용하는 경우 수분에 의한 큰 특성피크로 인하여 혼화제 주성분의 특성피크가 매우 작아지기 때문에 건조시료를 사용하여야 하며, 2성분 이상 혼합된 혼화제에 대해서는 FT-IR의 효용성을 확인할 수 없었다.

References

1. KS F 2560, “Chemical Admixtures for Concrete”, Korean Agency for Technology and Standards, 2007. pp.1-3.
2. ASTM C 494, “Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete”, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.01, 2010.
3. EN 934-1, “Admixtures for Concrete, Mortar and Grout : Part 1. Common Requirements”, European Committee for Standardization, 2008.
4. Taylor, P. C., Johansen, V. C., Graf, L. A., Kozikowski, R. L., Zemajtis, J. Z., and Ferraris, C. F., Identifying Incompatible Combinations of Concrete materials, FHWA-HRT-06-079, 2006, pp.32-33.
5. Statement Notification No. 2009-780, Specification for Quality Testing for Construction, Ministry of Land, Transport and Maritime Affairs.
6. Korean Expressway Corporation, Tentative Specification for Chemical Admixtures for Concrete, 2010.4.
7. Korean Expressway Corporation, Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete, 2014.7.
8. Kim, J. C., Yoo, H. J., Kim, H. S., and Jeong, H. J., “Influences on Concrete Quality of Residue Content Change of Chemical Admixtures”, *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol.26, No.4, 2014. 8, pp.457-463.
9. JIS A 6204, “Chemical Admixtures for Concrete”, Japanese Standards Association, 2006.
10. KS Q ISO 13528:2009, “Statistical Methods for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons”, Korean Agency for Technology and Standards, 2009.
11. KS A ISO 5725-2:2012, “Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results -Part 2：Basic Method for the Determination of Repeatability and Reproducibility of a Standard Measurement Method”, Korean Agency for Technology and Standards, 2012.
12. http://www.chem.uoa.gr/applets/AppletQtest/Text_Qtest2.htm

요 약 콘크리트용 화학혼화제의 인수검사 시험법에 대한 국내외 기준을 살펴보고, 한국도로공사에서 활용 중인 고형분량을 대상으로 다자비교시험에 의한 통계분석을 통하여 시험법의 신뢰성을 검증하였다. 또한 FT-IR을 활용하여 다성분 조성 화학혼화제의 기기분석 효용성을 검증하였다. 시험결과의 이상치를 검정하는 Cochran, Grubbs 및 Dickson의 Q 검정을 실시하였으며, KS A ISO 5725-2의 절차에 따른 재현표준편차 및 반복표준편차는 각각 0.25 및 0.09%으로 나타나 시험방법의 신뢰성을 확인할 수 있었다. 또한 혼화제 시료상태에 따라 FT-IR 특성피크가 큰 차이를 나타내므로 건조시료에 의한 관리가 필요하였으나, 2종 이상 원료가 포함된 다성분 혼화제의 FT-IR 특성피크는 큰 차이가 없어 기기분석의 효용성을 확인할 수 없었다.

핵심용어 : 인수검사 시험법, 다자비교시험, 신뢰성 검증, 재현표준편차, 반복표준편차