

분광광도법에 의한 대기중의 류화수소정량

김동일, 최선애, 한혁철

나라의 귀중한 재부이며 국보인 선물들에 대한 보존사업을 잘하는것은 백두산절세위인들의 위대성과 불멸의 혁명업적을 고수하고 빛내어나가는 중요한 사업이다. 선물보존에서 나서는 중요한 문제는 대기중의 부식성가스들인 SO_2 , NO_2 , H_2S 를 비롯한 유해가스들의 함량을 정확히 알고 그에 맞게 선물보존환경을 보장하는것이다.

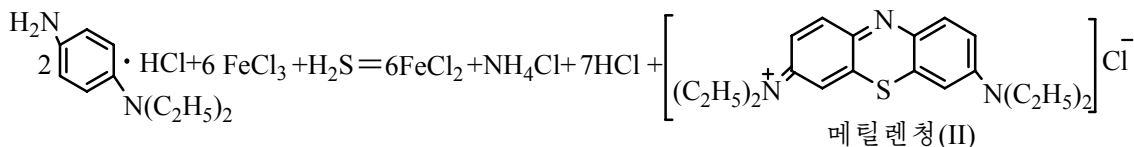
대기중에 들어있는 미량의 H_2S 분석에는 기체크로마토그래프법[2, 3], 티오류산적정법[1] 등 여러가지 방법이 리용되고있다.

기체크로마토그래프법은 선택적이고 검출한계도 높지만 조작이 복잡하고 설비원가가 비싸며 티오류산적정법은 검출한계가 높지 못하다.

우리는 H_2S 의 메틸렌청형성반응에 기초하여 대기중의 H_2S 를 분광광도법으로 정량하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

메틸렌청형성반응식은 다음과 같다.



기구로는 자외가시선분광광도계(《UV-2201》), 다공성유리관이 달린 흡수기 2개, 10mL 들이 메스플라스크, 기체시료채취기(류량 0.5L/min), 분석천평을 리용하였다.

류화나트륨 1g을 물에 풀어 100mL 되게 맞추고 10mL를 분취하여 플라스크에 넣었다. 여기에 0.1mol/L 요드용액 25mL와 염산 1mL를 넣고 흔든 다음 어두운 곳에서 10min 동안 방치하였다. 다음 농마용액을 넣어 0.1mol/L 티오류산나트륨용액으로 적정하였다. 공백실험으로부터 표정한 류화나트륨용액을 증류수로 희석하여 표준용액($1\mu\text{g/mL}$)으로 리용하였다.

N, N'-디에틸-P-페닐렌디아민(DPD) 0.1g을 염산(1:1) 100mL에 풀어 0.1%용액을, 염화제2철($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.0g을 염산(1:100) 100mL에 풀어 1%용액을 제조하였다.

흡수액으로는 류산카드미움($\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 4.30g, 수산화나트륨 0.30g과 D-젯당(갈락토스) 10.00g을 평량하여 증류수에 풀어 1L 되게 맞춘 용액을 리용하였다.

직렬로 연결된 2개의 흡수기에 흡수액을 각각 10mL씩 넣고 시료채취기를 연결한 다음 0.5L/min의 속도로 공기를 채취하였다. 시료채취는 류화수소농도가 $(0.1 \sim 1.0) \cdot 10^{-4}\%$ 정도로 될 때까지 하였다.

시료용액과 표준용액을 각각 10mL들이 눈금플라스크에 넣고 여기에 DPD용액 1mL와 염화제2철용액 0.2mL를 넣었다. 다음 흡수액으로 눈금까지 맞추고 60min동안 방치한 후 670nm에서 흡광도를 측정하였다.

류화수소의 농도는 다음의 식으로 계산하였다.

$$X = \frac{a \times b \times 1\,000}{c \times V_0}$$

여기서 X 는 대기중에 포함되어있는 류화수소의 농도(mg/m^3), a 는 시료용액의 총체적(mL), b 는 검량선으로부터 찾은 H_2S 의 량(mg), c 는 분석에서 취한 시료용액의 체적(mL), V_0 은 표준상태로 환산한 공기의 체적(dm^3)이다.

표준상태로 환산한 공기의 체적은 다음과 같이 계산하였다.

$$V_0 = V \times \frac{273}{273 + t}$$

여기서 V 는 공기의 체적(dm^3), t 는 공기를 흡입할 때의 온도($^{\circ}\text{C}$)이다.

실험결과 및 해석

메틸렌청(II)용액의 흡수스펙트르 메틸렌청(II)용액의 흡수스펙트르는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 메틸렌청(II)용액의 흡수스펙트르는 665.0~673.0nm에서 최대흡수를 주며 이것은 선행연구결과[1]와 일치하였다. 따라서 우리는 670nm의 파장을 분석 파장으로 선택하였다.

메틸렌청(II)형성에 미치는 산도의 영향 메틸렌청(II)형성반응은 산도에 의존한다.

염산농도에 따르는 메틸렌청(II)의 흡광도변화는 그림 2와 같다.

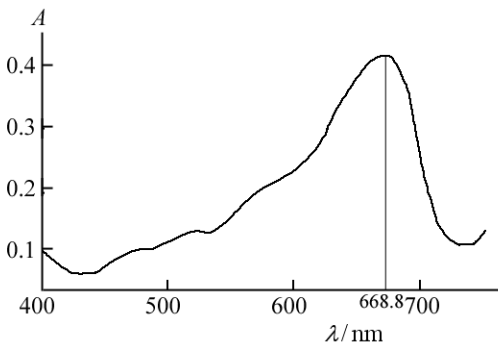


그림 1. 메틸렌청(II)용액의 흡수스펙트르

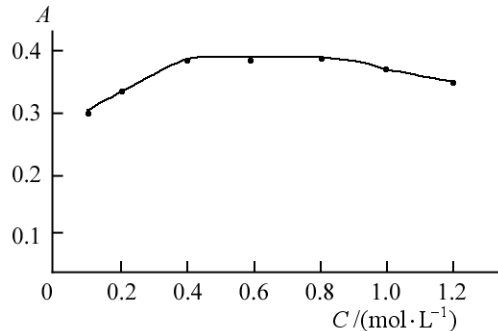


그림 2. 염산농도에 따르는 메틸렌청(II)의 흡광도변화

그림 2에서 보는바와 같이 염산의 농도가 0.4~0.8mol/L일 때 메틸렌청(II)의 흡광도값이 일정하다. 따라서 우리는 메틸렌청(II)형성산도를 0.6mol/L 염산산성으로 보장하였다.

메틸렌청(II)형성에 미치는 반응물의 영향 0.5 μg 의 류화수소표준용액에 대하여 0.1% DPD와 1% FeCl_3 의 첨가량을 변화시키면서 메틸렌청(II)의 흡광도를 측정한 결과는 그림 3과 같다.

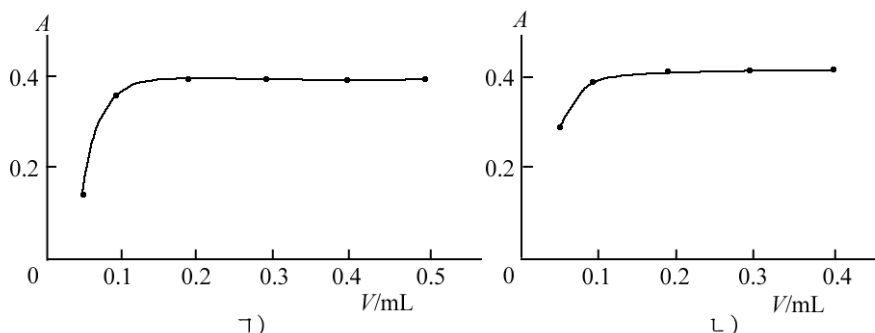


그림 3. DPD(a)와 FeCl_3 (b)의 첨가량에 따르는 메틸렌청의 흡광도변화

그림 3에서 보는바와 같이 0.1% DPD에서는 0.5mL이상, 1% FeCl_3 에서는 0.1mL이상에서 흡광도변화가 없다. 따라서 1% FeCl_3 의량을 0.2mL로, 0.1% DPD의량을 1mL로 하였다.

메틸렌청(II)형성에 미치는 형성온도와 시간의 영향 각이한 온도에서 시간에 따르는 메틸렌청의 흡광도변화를 측정 한 결과는 그림 4와 같다.

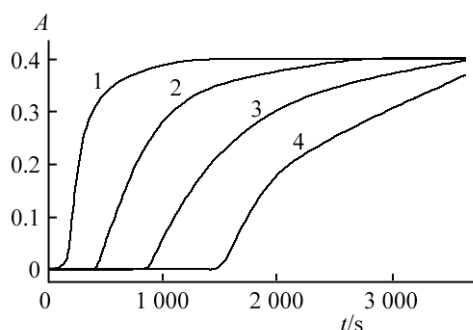


그림 4. 시간에 따르는 흡광도변화
1-4는 온도가 각각 34, 28, 22, 18°C인 경우

그림 4에서 보는바와 같이 메틸렌청(II)형성반응은 34°C에서 20min, 28°C에서 40min, 22°C에서 60min, 18°C에서 60min이상 지나야 완성된다는것을 알수 있다.

우리는 방온도(20~30°C)에서 반응시간을 1h로 하였다.

메틸렌청(II)형성에 미치는 방해이온의 영향 대기 중에 오염가스로 공존할수 있는 SO_3^{2-} , NO_2^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 의 영향을 평가한 결과 SO_3^{2-} , NO_2^- 은 H_2S 의 10배이상일 때 부의 오차를 주며 나머지는 이온들은 100배정도 존재하여도 영향을 주지 않는다,

검량선작성 H_2S 의 농도가 0.01~1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 일 때 용액의 검량선은 그림 5와 같다.

그림 5로부터 계산한 H_2S 용액의 검량선방정식은 다음과 같다.

$$A=1.621C+0.0555, R^2=0.9985$$

대상물분석결과 지지구에서 채취한 시료공기로부터 우의 방법으로 결정한 H_2S 함량분석결과는 표와 같다.

표. H_2S 분석결과($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

실험회수						
1	2	3	4	평균	표준편차	변동계수/%
0.05	0.04	0.06	0.06	0.05	0.010	18.9

표에서 보는바와 같이 우의 방법으로는 대기속에 들어있는 0.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 정도의 류화수소를 19%이하의 변동계수로 정량할수 있다.

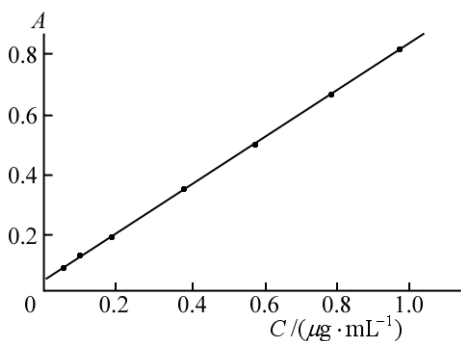


그림 5. H_2S 용액의 검량선

맺 는 말

메틸렌청(II)형성반응에 기초하여 분광광도법으로 대기중의 H_2S 를 정량하는 방법을 확립하였다. 메틸렌청(II)은 $0.5\mu\text{g}$ 의 류화수소표준용액에 대하여 0.6mol/L 염산매질에서 1%의 염화제2철용액 0.2mL 와 0.1% DPD용액 1mL 를 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 에서 1h동안 반응시킬 때 원만히 합성되었다.

확립된 방법으로는 $0.06\mu\text{g}/\text{m}^3$ 정도의 류화수소를 19%이하의 변동계수로 정량할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 김현일; 환경화학, 김일성종합대학출판사, 304~306, 주체100(2011).
- [2] M. Kass; Analytica Chimica Acta, 449, 189, 2001.
- [3] N. Kullberg; Talanta, 49, 961, 1999.

주체105(2016)년 2월 5일 원고접수

Quantity of H_2S in the Atmosphere by the Spectrophotometry

Kim Tong Il, Choe Son Ae and Han Hyok Chol

We established the method to quantify H_2S in the atmosphere by the spectrophotometry based on the formative reaction of methylene blue.

The H_2S of $0.06\mu\text{g}/\text{m}^3$ can be quantified with the variation coefficient lower than 19% by the established method.

Key words: H_2S , spectrophotometry