

칼피서적정법에 의한 만담배연기응축물중 물함량측정

최성준, 이정화, 리광혁

만담배의 품질을 규정하는 기본지표의 하나인 연기중 타르함량은 총연기응축물(TPM) 함량에서 니코틴함량과 물함량을 뺀 값으로 결정한다. 그러므로 총연기응축물중 물함량을 정확히 측정하는것은 만담배연기분석의 중요한 문제로 나선다.

칼피서적정법은 기체크로마토그래프법과 함께 총연기응축물중 물함량측정에 널리 리용되는 방법으로서 그것과 관련한 CORESTA 및 ISO규격[3-5]들이 제정되어있으나 구체적 실험조건에서 일부 불합리한 점들이 있다.

우리는 칼피서적정법을 리용하여 만담배총연기응축물중 물함량을 결정하기 위한 방법을 확립하고 방법의 정확성과 재현성을 검토하였다.

실험 방법

시약으로는 칼피서시약 A(분석순), 칼피서시약 B(분석순), 이소프로파놀(분석순, 수분함량 0.2%이하), 메타놀(분석순, 수분함량 0.1%이하), 브롬화나트륨(분석순), 실리카겔을, 기구로는 칼피서적정장치(《E 551》), 만담배흡연기(《RM CS/20》), 전자천평(《XP-120A》), 공기조화함(《VMT04/16》), 만능진탕기(《LE 203-1》), 건조기(《SPT-200》), 250mL 마개달린 삼각플라스크, 100mL 메스실린더, 5mL 메스피펫트, 50 μ L 마이크로주사기, 데시케터, Φ 92mm 유리섬유여과기를 리용하였다.

시료용액의 준비 선행연구[2]에서와 같은 방법으로 유리섬유여과기에 연기응축물을 포집한다. 이것을 삼각플라스크에 넣고 여기에 이소프로파놀 50mL를 넣는다. 플라스크의 마개를 막고 30min동안 진탕시킨다. 흡연하는 동안 흡연기가 가까이 놓아둔 유리섬유여과기를 우와 같은 방법으로 처리하여 공백시료를 만든다.

적정그릇에 백금전극의 끝이 잠기도록 적당한 량의 이소프로파놀을 넣는다. 교반스위치를 넣고 교반봉이 용액을 원만히 혼합하면서도 소용돌이가 생기거나 공기거품이 전극에 접촉하지 않도록 교반속도를 조절한다. 다음 용액이 갈색을 띠도록 과잉의 칼피서시약을 첨가하고 분극전류값이 약 25 μ A(계기에서 약 80%)가 되도록 분극전압조절기를 조절한다.

칼피서시약의 물함량결정 적정그릇에 백금전극의 끝이 잠기도록 적당한 량의 이소프로파놀을 넣고 칼피서시약을 적정끝점까지 첨가한다.

적정끝점은 분극전류가 한방울의 칼피서시약에 의하여 령으로부터 약 25 μ A로 증가하여 30s이상 변하지 않을 때로 판정한다.

마이크로주사기를 리용하여 적정그릇에 적당한 량의 물을 첨가한다. 첨가된 물의 량은 첨가하기 전후의 마이크로주사기의 질량을 전자천평으로 측정하고 그 차로 계산한다.

칼피서시약으로 적정하고 적정값을 기록한다.

칼피서시약의 물함량 $E(\text{mg/mL})$ 는 식 $E=m/V$ 로 구한다. 여기서 m 은 첨가된 물의 질량

(mg), V 는 적정에 리용된 칼피서시약의 체적(mL)이다.

위의 과정을 3번이상 반복하고 평균값을 계산한다.

준비된 공백시료로부터 용액을 5mL 취하여 적정그릇에 넣은 다음 칼피서시약으로 적정하고 적정체적을 기록한다. 이 과정을 3번이상 반복하고 평균적정체적을 구한다.

적정그릇에 시료용액 5mL를 넣은 다음 칼피서시약으로 적정하고 적정체적을 기록한다.

결과계산 총연기응축물의 수분함량(mg/대)은 다음식으로 계산한다.

$$W = \frac{(V_1 - V_0) \cdot E \cdot V_2}{q \cdot V_3}$$

여기서 V_1 은 시료적정에 리용된 칼피서시약의 체적(mL), V_0 은 공백적정에 리용된 칼피서시약의 체적(mL), E 는 칼피서시약의 물함량(mg/mL), q 는 연기포집기에서 포집된 만담배대의 수량(대), V_2 는 시료추출에 리용된 용매의 체적(mL), V_3 은 적정에 리용된 시료용액의 체적(mL)이다.

실험결과 및 고찰

적정매질의 영향 메타놀과 이소프로파놀을 적정매질로 리용하여 칼피서시약의 물함량을 측정한 결과는 표 1과 같다.

표 1. 메타놀과 이소프로파놀매질에서의 물함량측정결과

No.	메타놀			이소프로파놀		
	물첨가량/mg	시약소비량/mL	물함량/(mg·mL ⁻¹)	물첨가량/mg	시약소비량/mL	물함량/(mg·mL ⁻¹)
1	20.3	6.27	3.24	19.5	6.04	3.23
2	21.2	6.58	3.22	20.6	6.42	3.21
3	22.4	7.04	3.18	21.2	6.60	3.21
4	19.8	6.13	3.23	18.4	5.75	3.20
5	23.1	7.22	3.20	19.7	6.21	3.17
평균			3.21±0.03			3.20±0.03

표 1의 자료로부터 계산한 F -검정 및 t -검정값은 $F = 1.208 < F_{0.01(4, 4)} = 15.98$, $t = 0.687 < t_{0.01, 8} = 3.355$ 이다. 즉 메타놀이나 이소프로파놀을 리용하여 물함량을 측정할 때 정밀도와 정확도에서 차이가 없었다. 따라서 적정매질로 이소프로파놀을 리용하였다.

물첨가량의 영향 칼피서시약의 물함량측정에 적합한 물첨가량을 확정하기 위하여 미크로주사기로 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50mg의 물을 각각 3번씩 첨가하고 물함량을 측정한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 물첨가량에 따르는 칼피서시약의 물함량측정결과

물첨가량/mg	평균칼피서시약 소비량/mL	평균물함량/(mg·mL ⁻¹)	표준편차/(mg·mL ⁻¹)	변동률/%
5.7	1.46	3.59	0.27	7.6
9.2	2.81	3.56	0.18	5.2
15.1	4.28	3.51	0.08	2.2
19.8	5.66	3.50	0.05	1.4
25.6	7.13	3.52	0.06	1.6
30.6	8.57	3.51	0.03	0.9
51.1	14.19	3.52	0.04	1.1

표 2에서 보는바와 같이 물첨가량이 많을수록 표준편차와 변동률이 낮아지며 물첨가

량이 10mg이하일 때 평균물함량은 15mg이상일 때보다 높아졌다.

선행연구들[1, 6]에서는 칼피서시약의 물함량측정결과가 첨가되는 물량에는 무관계하다고 밝혔다. 그러나 실제 실험에서는 적정매질속의 물을 칼피서시약으로 완전히 제거한 다음 물을 첨가하므로 첨가되는 물량이 작을수록 이미전에 들어간 칼피서시약의 영향으로 소비되는 칼피서시약량이 적어지므로 물함량측정값이 약간 높아질수 있다.

물함량을 3번이상 측정하고 물첨가량이 많을수록 소비되는 칼피서시약의 량도 늘어나므로 첨가하는 물의 량을 15~20mg정도로 하는것이 합리적이라고 보았다.

시료용액의 분취량의 영향 연기응축물추출용액을 제조하고 이 용액 100mL에 198.3mg의 물이 더 들어가도록 제조한 다음 초기용액을 대조용액으로, 물을 첨가한 용액을 시료용액으로 하여 실험을 진행하였다. 시료용액의 분취량을 1, 2, 5, 7, 10mL로 하여 첨가된 물의 회수률을 측정한 결과는 표 3과 같다.

표 3. 시료용액의 분취량에 따르는 회수률측정결과

분취량/mL	칼피서시약소비량/mL		계산된 물첨가량 /(mg·100mL ⁻¹)	회수률/%
	대조용액	시료용액		
1	0.45	1.18	219.7	110.8
2	0.91	2.29	207.7	104.7
5	2.24	5.57	200.5	101.1
7	3.16	7.71	195.7	98.7
10	4.52	11.25	202.2	102.6

표 3에서 보는바와 같이 시료용액의 분취량이 2mL이하일 때 시약소비량은 작지만 정확성이 보장되지 못하였으며 5mL이상에서부터 비교적 정확성이 보장되었다. 이로부터 시료용액의 분취량을 5mL로 정하였다.

적정용액의 초기체적의 영향 칼피서적정장치에서 백금전극이 충분히 잠기면서도 교반이 원만히 진행될수 있는 체적은 약 15mL이며 고체시료주입구까지의 체적은 약 60mL이다. 그러므로 적정용액의 초기체적을 15, 25, 35, 45mL로 변화시키면서 물의 회수률을 측정한 결과는 표 4와 같다.

표 4. 적정용액의 초기체적에 따르는 회수률측정결과

적정용액의 초기체적/mL	칼피서시약의 소비량/mL	계산된 물첨가량 /(mg·100mL ⁻¹)	회수률 /%
15	5.57	197.3	99.5
25	5.63	200.9	101.2
35	5.70	205.0	103.4
45	5.74	207.4	104.6

물함량 2.99mg/mL, 시료용액의 분취량 5mL, 대조용액에 소비된 칼피서시약의 량 2.24mL

표 4에서 보는바와 같이 적정용액의 초기체적이 25mL보다 작을 때 비교적 정확성이 보장된다. 그것은 적정용액의 체적이 커지면 칼피서시약의 확산속도가 떨어지면서 적정끝점 판정이 약간 늦어지기때문이라고 볼수 있다. 따라서 칼피서적정에서 적정용액의 초기체적이 25mL이하로 되도록 조절하여야 한다.

정확성검토 유리섬유려파기에 각이한 량의 물을 첨가하고 이소프로파놀로 추출한 다음 추출액의 물함량을 측정하여 첨가량과 비교하는 방법으로 정확성을 검토하였다.

측정에 리용된 유리섬유려파기들은 질량차이가 1mg이하인것들을 선택하여 온도 22℃, 상대습도 60%에서 48h동안 조화시켰다. 다음 1개의 려파기를 대조로 하고 나머지려파기들에 각각 19.3, 27.5, 67.9mg의 물을 첨가하여 추출에 리용한 결과는 표 5와 같다.

표 5. 정확성검토결과

물첨가량/mg	계산된 물첨가량/mg	절대오차/mg	상대오차/%	회수률/%
19.3	18.9	-0.4	2.07	97.9
27.5	26.8	-0.7	2.54	97.5
67.9	67.6	-0.3	0.45	99.6

표 5에서 보는바와 같이 상대오차 3%이하, 회수률은 97%이상으로서 정확성이 보장되었다.

표 6. 재현성검토결과

No.	물함량/(mg · 대 ⁻¹)	
	제품 1	제품 2
1	3.52	2.46
2	3.44	2.45
3	3.55	2.43
4	3.53	2.37
5	3.48	2.48
6	3.55	2.34
평균	3.512	2.422
표준편차	0.040	0.050
변동률/%	1.132	2.070

재현성검토 우의 방법에 기초하여 제품 1과 제품 2의 연기응축물중 물함량을 반복측정한 결과는 표 6과 같다.

표 6에서 보는바와 같이 연기응축물중 물함량측정에서 변동률은 3%이하로서 재현성이 보장되었다.

맺 는 말

칼피서적정법에 의한 만담배연기응축물중 물함량측정방법을 검토하고 합리적인 분석조건을 확립하였다.

이소프로파놀과 메타놀을 적정매질로 리용할 때 칼피서시약의 물함량측정의 정밀도와 정확도에서 차이가 없으며 적합한 물첨가량은 15~20mg이다. 시약소비를 줄이면서도 정확성을 보장할수 있는 시료용액의 분취량은 5mL이다. 연속적정을 진행할 때 정확성이 보장되는 적정매질의 초기체적은 25mL이다. 측정방법의 상대오차와 변동률은 3%이하로서 정확성과 재현성이 보장된다.

참 고 문 헌

- [1] 김택정; 분석, 2, 34, 1986.
- [2] 국규 13286 : 2012.
- [3] CORESTA Recommended Method No.15, 1968.
- [4] ISO 10362-2, 1994.
- [5] ISO 10362-1, 1994.
- [6] 室井; ぶんせき, 2, 26, 1979.

Determination of the Amount of Water in Smoke Condensate of Cigarette by Karl Fischer Titration Method

Choe Song Jup, Ri Jong Hak and Ri Kwang Hyok

We researched the method for determinating amount of water in smoke condensates of cigarette by Karl Fisher titration method and established the reasonable analysis condition. There are no significant differences in precision and of correction the determination of the amount of water using *i*-propanol and methanol as solvent, and the suitable amount of adding water is 15 ~ 20mg. The appropriate volume of sample solution, which can decrease the consumption of reagent and ensure the precision, is 5mL. When continuously titrating, the initial volume of solvent for ensuring the precision is 25mL. The relative error and variability of this method are less than 3%.

Key words: Karl Fisher titration, determination of moisture, smoke condensate