

아세틸렌생성-반응열측정법에 의한 *i*-프로파놀이 미량의 수분정량

한찬현, 주금선

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

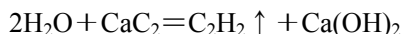
《과학자, 기술자들은 주체적인 립장에 튼튼히 서서 과학연구사업을 하여야 합니다. 그리하여 우리 나라의 공업을 주체화하는데서 절실하게 나서는 과학기술적문제들을 풀어야 합니다.》《김일성전집》 제77권 262페이지)

i-프로파놀은 아세톤의 합성원료, 부동액, 용매, 소독제로 많이 리용되는데 물, 에틸알콜, 에테르에 쉽게 풀린다. 특히 용매로 많이 리용되므로 수분함량을 정확히 측정하여야 한다. 액체시료속의 수분을 정량하기 위하여 칼피셔법[3], 기체크로마토그래프법[4] 등이 리용되고있으며 최근에는 열화학반응의 반응열을 측정하여 계를 고찰하기 위한 연구[1, 2, 5]가 진행되고있다.

우리는 액체시료속의 수분이 카바이드와 반응하여 아세틸렌이 생성될 때 발생하는 반응열에 의한 열량계의 온도변화를 측정하여 *i*-프로파놀의 수분함량을 결정하기 위한 방법을 확립하였다.

1. 아세틸렌생성-반응열측정에 의한 수분정량의 이론적기초

물과 카바이드가 반응하여 아세틸렌이 생성되는 반응방정식은 다음과 같다.



출발물질들과 생성물질들의 표준생성열자료로부터 이 반응의 반응열은 126.44kJ/mol 즉 물 1g으로부터 발생하는 반응열은 $3.51 \cdot 10^3 \text{J}$ 이다.

반응열($\Delta H_{T,p}$)은 반응물이 들어있는 열량계의 온도변화로부터 계산되는데 여기에서는 열량계자체의 열용량과 온도변화, 열량계에 들어있는 반응물의 열용량과 온도변화를 평가지표로 한다.

반응열은 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta H = -(C + m_{\text{시}} \cdot s_{\text{시}}) \Delta T \quad (1)$$

여기서 C 는 열량계의 열용량(J°C), $m_{\text{시}}$ 는 시료의 질량(g), $s_{\text{시}}$ 는 시료의 열용량(J°C), ΔT 는 온도차이다.

물량은 계에서 얻어진 반응열과 물 1g이 반응할 때 얻어지는 반응열(ΔH_0)의 비로 얻어진다.

$$m_{\text{물}} = \Delta H / \Delta H_0 = 3.51 \cdot 10^{-3} \Delta H \quad (2)$$

시료에서 물의 함량(%)은 다음식으로 계산한다.

$$A = \frac{m_{\text{물}}}{m_{\text{시}}} \times 100 = \frac{\Delta H}{35.10 \times m_{\text{시}}} \quad (3)$$

식 (3)과 (1)로부터

$$A = \frac{\Delta T(m_{\text{시}} \times s_{\text{시}} \times C)}{35.10 \times m_{\text{시}}} \quad (4)$$

따라서 열량계의 온도차로부터 시료속에서 수분함량을 결정할수 있다.

2. 실험 방법

기구로는 열량계(자체제작), 자석교반기(자체제작)를, 시약으로는 카바이드(공업용, 86%), *i*-프로파놀(분석순)을 리용하였다.

i-프로파놀 15g을 저울질하여 열량계에 넣고 온도수감기가 설치된 마개를 막은 다음 교반(200r/min)하면서 온도가 일정할 때의 온도를 초기온도(T_1)로 기록한다. 다음 일정한 량의 카바이드분말(립도 0.1~0.5mm) 0.2g을 카바이드투입구로 투입한 즉시 열량계의 온도변화를 측정한다.

반응이 충분히 진행되어 열량계의 온도가 최대로 되었을 때 마감온도(T_2)를 기록한 다음 온도차($\Delta T = T_2 - T_1$)로부터 식 (4)에 따라 수분함량을 계산한다.

3. 실험결과 및 해석

카바이드립도의 영향 비수용액속의 수분과 카바이드와의 반응은 고액반응이므로 카바이드의 립도에 따라 반응진행정도가 달라진다.

각이한 립도의 카바이드를 작용시킬 때 반응계의 온도변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 카바이드의 립도가 0.1~0.5mm일 때 반응시간은 9min으로 짧아지고 온도차가 3.5℃정도이지만 카바이드의 립도가 커지면 반응시간이 17min이상으로 길어지고 온도차도 1.4℃로서 측정정확도가 떨어진다. 온도차가 작은것은 카바이드의 립도가 크기때문에 반응속도가 떨어지고 따라서 반응열에 의한 열량계의 온도증가가 열량계의 열방출에 의한 열손실의 영향을 받기때문이다.

따라서 카바이드의 립도를 0.1~0.5mm로 하는것이 합리적이다.

교반속도의 영향 반응열측정에서 교반은 열량계안에서 시료용액이 열평형에 빨리 도달하도록 하는것과 함께 반응속도를 빠르게 하여 온도측정의 정확성을 높여준다.

열량계에서는 또한 시료용액에 들어있는 수분을 카바이드와 작용시킬 때 반응열을 측정하므로 대기중의 수분이 측정에 영향을 주지 않도록 교반속도를 설정하여야 한다.

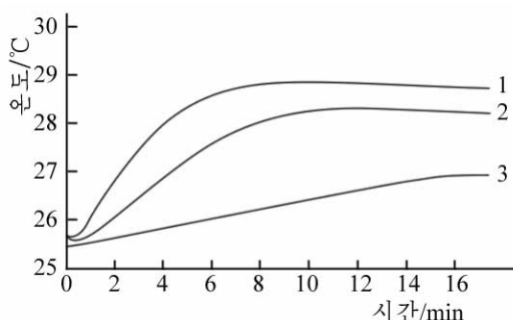


그림 1. 시간에 따르는 반응계의 온도변화
1-3은 카바이드의 립도가 각각 0.1~0.5, 0.5~1.5, 1.5~2mm인 경우

수분함량이 0.03%인 *i*-프로파놀 20g을 열량계에 넣고 온도수감기가 달린 마개를 막은 다음 각이한 속도로 교반하면서 온도평형에 이르렀을 때 카바이드를 작용시킨 순간부터 온도변화가 생길 때까지의 시간 즉 응답시간과 온도차를 측정 한 결과는 그림 2와 같다.

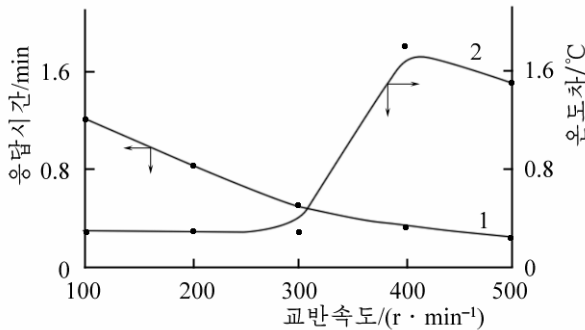


그림 2. 교반속도에 따르는 응답시간(1)과 온도차(2)변화

따라서 응답시간과 열량계안의 반응조건을 고려하여 교반속도를 200r/min으로 설정하는것이 합리적이다.

대상물분석 *i*-프로파놀중 수분함량에 대한 분석결과는 표와 같다.

표. *i*-프로파놀중 수분함량분석결과

No.	열량계열용량 (J·°C ⁻¹)	시료량/g	시료열용량 (J·g ⁻¹ ·°C ⁻¹)	온도차/°C	반응열/J	수분함량/%	
						론문방법	칼피셔법
1	30.17	15.87	2.42	0.29	20.57	$3.60 \cdot 10^{-2}$	$3.61 \cdot 10^{-2}$
2	30.17	15.38	2.42	0.29	20.22	$3.60 \cdot 10^{-3}$	$3.66 \cdot 10^{-2}$
3	30.17	16.45	2.42	0.30	20.99	$3.66 \cdot 10^{-2}$	$3.65 \cdot 10^{-2}$
4	30.17	16.01	2.42	0.30	20.67	$3.69 \cdot 10^{-2}$	$3.63 \cdot 10^{-2}$
5	30.17	15.76	2.42	0.29	20.49	$3.62 \cdot 10^{-2}$	$3.62 \cdot 10^{-2}$
평균값						$3.63 \cdot 10^{-2}$	$3.63 \cdot 10^{-2}$
표준편차						$0.41 \cdot 10^{-3}$	$0.21 \cdot 10^{-3}$
변동계수						1.09	0.57

표에서 보는바와 같이 아세틸렌생성-반응열측정법을 리용하여 *i*-프로파놀에 들어있는 수분을 변동계수 1.09%이하로 정량할수 있다.

아세틸렌생성-반응열측정법과 칼피셔법으로 분석한 결과들에 대하여 *F* 및 *t*검정을 진행한 결과 두 방법에 의한 분석결과의 정확도와 정밀도는 5%의 유의수준에서 차이가 없었다. ($F_0=0.27 < F_{4, 4, 0.05}=6.39$, $t_0=0.03 < t_{8, 0.05}=2.306$)

i-프로파놀 20g에 물을 첨가하여 각이한 수분함량의 용액계열을 준비한 다음 아세틸렌생성-반응열측정법으로 교반속도 200r/min일 때 반응계의 온도변화를 측정 한 결과는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 첨가한 물량에 따라 온도차는 선형적으로 증가한다. 열량계의 측정정확도가 0.1°C인 경우에는 수분의 정량아래한계가 $1.15 \cdot 10^{-2}\%$ 이며 0.01°C인 경우에는 $1.15 \cdot 10^{-3}\%$ 이다.

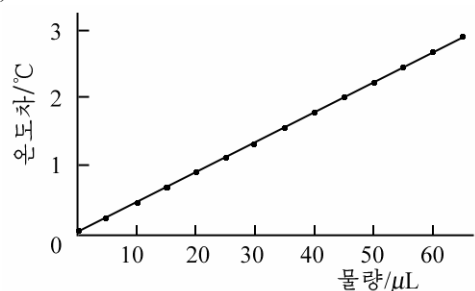


그림 3. 물량에 따르는 온도차변화

맺는 말

아세틸렌생성-반응열측정법을 리용하여 *i*-프로파놀에 들어있는 수분을 정량하였다. 교반속도 200r/min, 카바이드의 립도 0.1~0.5mm일 때 *i*-프로파놀속에 들어있는 수분을 변동결수 1.09%이하로 정량할수 있다. 아세틸렌생성-반응열측정법에 의한 수분정량아래한계는 측정정확도가 0.01℃인 경우 $1.2 \cdot 10^{-3}\%$ 이다.

참고문헌

- [1] K. M. B. Jansen et al.; Microelectronics Reliability, **50**, 1654, 2010.
- [2] Hungjung Shei et al.; Computers and Electronics in Agriculture, **85**, 134, 2012.
- [3] H. A. Slight; Measurement and Control, **22**, 2, 29, 1989.
- [4] 申双龙; 分析测试学报, **25**, 2, 117, 2006.
- [5] 袁敏; 分析化学, **2**, 11, 1421, 2004.

주체105(2016)년 9월 5일 원고접수

Determination of Trace Water in *i*-Propanol by Acetylene Production-Reaction Heat Method

Han Chan Hyon, Ju Kum Son

We establish a method for determination of trace water in *i*-propanol by reaction heat of acetylene production.

The quantity of water is determined according to the heat generated during the reaction between the water and carbide, and we can determine the quantity of water in *i*-propanol below 1.09% of coefficient of variation. The lower limit of the measurement is $1.2 \cdot 10^{-3}\%$.

Key words: reaction heat, carbide, traces water