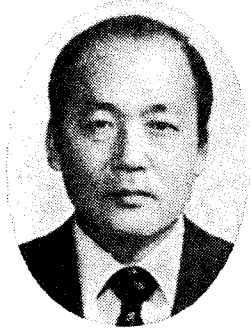


〈技術解説〉



一酸化炭素의 特性 및 分析方法

檀國大學校 化學科教授
金 德 默*

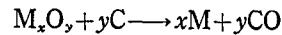
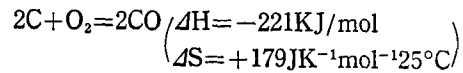
1. 서 론

신문의 사회면 한쪽 구석에는 종종 연탄가스 중독사고 기사가 나오고 있고 각 병원의 고압산소 치료기 속에는 항상 가스중독환자가 끊이지 않고 있는데 어떻게 하면 일산화탄소 중독에서 벗어날 수 있을 것인지 그리고 언제 우리 사회에서 이런 사고를 없앨 수 있을 것인지는 누구도 점칠 수 없는 형편이다. 그러나 이런 해결을 방치할 수 만은 없으므로 우선 여기 일산화탄소의 몇가지 성질과 분석방법등을 알아보겠다.

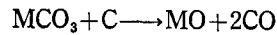
일산화탄소는 탄소나 탄소를 포함하는 물질을 공기중에서 태울때 100% 완전 연소시키지 않은 한 항상 미량의 산소나 이산화탄소, 그리고 일산화탄소등이 따라 나오게 되어 있다. 특히 우리나라와 같이 무연탄을 가정연료로 사용하는 경우는 연소의 불완전때문에 더욱 많은 일산화탄소의 발생을 피할 수 없다.

2. 제조방법

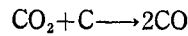
일산화탄소의 제조방법은 오래전부터 발견되어 왔으나 일반적으로는 탄소를 공기중에서 태우거나 금속의 산화물을 탄소와 같이 연소시킬 때 발생하고



그리고 금속의 탄산염을 탄소로 환원시키거나



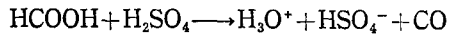
이산화탄소를 환원시킬때



그리고 역시 물(수성가스)을 환원시키면 일산화탄소를 발생시킬 수 있으며 이 방법은 공업적으로 일산화탄소를 만드는 좋은 방법이 되겠다.



실험적으로는 Formic Acid를 진한 황산과 같이 반응시키면 직접 발생시킬 수 있다.



역시 옥살산을 황산에서 분해시킬 때도 발생된다.

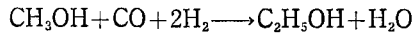
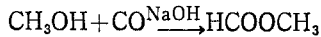
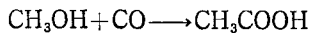
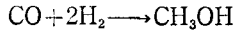
3. 이 용

일산화탄소는 연탄가스 중독을 당해본 사람에게겐 최대의 적이 되겠으나 공업적으로 유용하게 이용할 수도 있다.

수소나 기타 다른 가스와 혼합하여 공업적으로 H₂와 혼합하여 합성가스를 만들어 가정연료로 사용할 수도 있고 높은 온도에서 금속의 산화물이나 탄화물을 환원시켜 해당금속을 유용하

* 化工技術士 (無機藥品)

게 만들 수도 있다. 그리고 Formic Acid 나 식초산, Propionic Acid, Methanol 같은 것을 합성할 수도 있다.

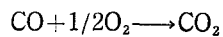
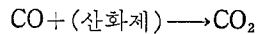


Mond 라는 사람은 상온 상압에서 철(Fe)이나 코발트(Co), 동(Cu), 니켈(Ni) 등의 혼합물을 일산화탄소를 처리하여 니켈(Ni)만을 유일하게 분리 제련하는 방법으로 이용하기도 하였다.

전쟁시에는 염소가스와 반응시켜 Phosgene (COCl₂)가스를 만들어 화학무기로 사용하기도 하였다.

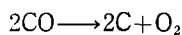
4. 화학적 성질

일산화탄소의 화학적인 성질을 보면 사실 일산화탄소는 빛이나 어떤 촉매같은 것이 없이는 상온에서 불활성 가스로서 질소분자나 비슷한 원자가 전자구조를 포함하고 있으며 비교적 높은 온도에서 어떤 산화제를 만나면 스스로 이산화탄소로 돌아가게 된다.¹⁾

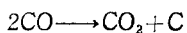


이때 얇은 푸른빛을 내면서 타고 67, 636Kcal/g/mol 정도의 연소열을 낼 수 있다. 이 반응은 650°C 이하에서는 매우 느리나 높은 온도에서는 매우 빠르다. 1몰의 산소로 온도의 변화에 따른 산화시의 표준생성 에너지(ΔG°_f)의 변화 온도는 710°C 이고 특히 Mn(IV)나 Cu(II), Co(VI), Ag(I), Ag(II) 등의 촉매하에서는 낮은 온도에서도 매우 빠르게 산화한다.²⁾

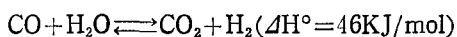
한편 Pd 나 Pt 와 같은 촉매를 사용하여 산소와 탄소로 분리 분해하면 매우 안정한 생성물로 된다.



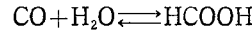
혹은 CO₂와 탄소로 분해할 수도 있다.



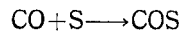
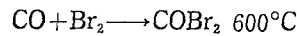
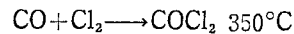
수성가스와 작용하여 수소와 탄산가스로도 분해시킬 수 있다.



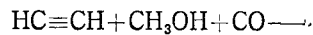
앞에서 지적한 바와 같이 높은 압력(1000—3000기압)하에서는 formic Acid 를 만들기도 하고³⁾



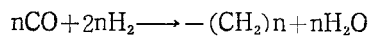
자외선이나 활성탄의 존재하에서 다음 반응들과 같이 부가화합물을 만들 수도 있다.⁴⁾⁵⁾



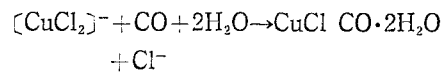
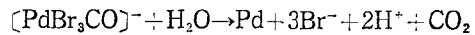
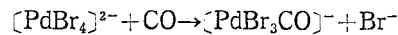
Acrylic Acid 도 Acetylene 과 같이 만들어진다.



Fischer Tropsch 반응에서는

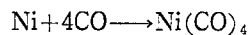


그리고 일산화탄소는 금속이온이나 분자에 부착되어 금속-Carbonyl 을 이루고⁶⁾



실제적으로 모든 금속-Carbonyl 화합물은 높은 온도와 압력하에서 동(Cu)이나 은(Ag)같은 촉매하에서 금속산화물이나 할로겐화물, 황화물과 기타 다른 염들에 일산화탄소를 작용하여 만들 수 있다. 이 Carbonyl 화합물을 가열하므로 순수한 해당 금속을 만드는 방법에도 이용된다. 그리고 철이나 루테튬-Carbonyl 화합물은 촉매 없이 직접 해당금속을 50—300°C, 100—400기압에서 만들 수도 있고 니켈(Ni)은 앞에서 이야기 한 것과 같이 직접 Ni(CO)₄로 만들 수 있다.⁷⁾

액체암모니아성에서 Alkalimetal 과 작용하여 [OCCO]²⁻ 이온을 포함하는 흰 침전을 이룬다.



5. 물리적인 성질

일산화탄소의 물리적인 성질은 상온 상압에서 무색, 무미 냄새도 없는 가연성기체이다. -191.5°C로 냉각하면 액체가 되고 -205°C에서 고체가 된다. 임계온도와 압력은 -138.7°C, 34.6기압이며 일산화탄소의 점도는 0.167로서 η=2

$(MRT)^{1/2}/3No\sigma^2(\pi)^{3/2}$ 에서 보논바와 같이 온도의 증가에 따라 서서히 증가한다.

증기압 역시 온도의 증가에 따라 증가한다.

$$(\ln p = -Q_{vap}/RT + \ln p_{\infty})$$

Thermal Conductivity 는 0.145(80°F)

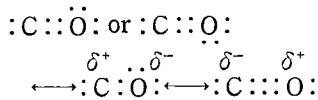
$$K_T = C_v(8RT)^{1/2}/3No\sigma^2(\pi)^{3/2}(2M)^{1/2}$$

로서 역시 온도의 증가에 따라 증가한다.

CO의 분자량은 28.01로서 1기압하에서 가스의 밀도는 $D^{\circ} = 1.250g/l$ 액체의 밀도는 $D^{-195} = 0.814$ 이고 녹는점은 $-207^{\circ}C$ 이다.

Dielectric Constant 는 1.00070--1.00263정도다. 임계밀도는 0.301g/ml, 공기중에서 불이 붙는 한계는 12.5--74(vol%)다. 실제로 일산화탄소는 물에 거의 녹지 않으며 0°C에서 0.0044g/100g H₂O 20°C에서 2.586ml/100ml H₂O 100°C에서는 전혀 녹지 않는다. 그러나 1기압 20°C에서 Benzene에는 (16.45ml/100ml), 식초산(16.89 ml/100ml), ethanol(19.01 ml/100 ml), Acetone(21.28ml/100ml), Ethyl Acetate(24.19ml/100ml)같은 유기용매에는 몇배나 증가한다. 그러므로 우리나라에서는 한때 식초산요법이 개발되기도 하였으나, 위의 용해도 값으로 보아 ethanol이 더좋은 결과를 가져올 것으로 생각된다.

일산화탄소의 C와 O의 결합에너지는 매우 크며(1070KJ/mol) 이것은 질소 분자에서와 같이 원자들이 3가 상태로 있음을 뜻한다($\bar{C} \equiv \bar{O}$: 약 50%). 그리고 두개의 Pi-결합과 한개의 Sigma-결합이 혼성을 형성하여 3중 결합을 포함하고 있으며 다른 네개의 전자는 비결합전자쌍으로서 남아 있다.⁸⁾



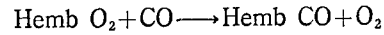
CO는 약간의 dipole moment (0.112 Debye)를 가지고 있으며 이것은 분자의 구조가 완전 대칭이 아님을 뜻하고 있으며 위의 그림과 같이 일반적인 $:C::\ddot{O}:$ 과 같은 공유결합이 아니라 전자밀도가 공명되어 있음을 보여주고 있고 Pauling은 핵간 거리가 1.130Å (1.07--1.43Å)이라고 하였다.

일산화탄소의 Diamagnetism은 분자궤도 함

수이론으로 생각하면 스핀쌍을 이루고 있다. 그리고 결합차수는 결합전자수 4쌍에 반결합 전자수 1쌍을 빼주면 3이다.

6. 생리학적 성질

일산화탄소의 생리학적성질을 보면, 무미무취하고 치사량이 너무나 적고 언제 어디서나 소리 없이 조용히 스며들기 때문에 많은 동물에 극해를 입히고 있다. 실제적으로 생리학상으로는 체내의 혈액중의 Hemoglobin과의 반응을 제외하고는 다른 반응을 거의 하지 않는다.



이 반응은 엄밀히 말하자면 가역적이거나 실제로는 CO가 Hemb 중의 산소를 치환하는 율이 산소가 Hemb 중의 CO를 치환하는 율보다 약 300배나 더 크다. 그러므로 체내에서는 Hemb 내의 적혈구가 CO와 결합하여 산소를 밀어내는 것이고 다른 손상을 입히지는 않는다. 이렇게 되면 Hemb은 조직내에 산소를 운반해야 하는 목적을 달성하지 못하게 되므로 근육조직은 산소가 결핍하게 되고 특히 뇌내에는 산소의 부족은 매우 민감하므로 결국 동물은 심장을 멈추게 이른다. 즉 CO는 호흡기를 통하여 폐에 가는 세포로부터 흡수되는 것이고 눈이나 피부를 통하여 흡수되지 않는다. 그러므로 호흡기를 통한 일산화탄소는 직접 Hemb과 반응을 일으키게 된다.

일산화탄소를 사람이 흡수했을 때 흡수하는 양과 시간과의 관계식으로 사람에게 미치는 영향을 보면 다음 표와 같다.⁹⁾

시간×농도= 3 : 별 영향이 없다.

시간×농도= 6 : 지각할 수 있을 정도

시간×농도= 9 : 머리가 아프고 메스껍다

시간×농도=15 : 위험하다.

Drinker¹⁰⁾같은 사람은 인체에 미치는 영향을 다음 표와 같이 정량적으로 표시하였다.

그러나 일산화탄소는 포스겐(COCl₂)과 같은 직접적인 생리적인 피해는 없고 또한 조직내에 계속 누적되는 해는 없으므로 혈액중에 공기나 산소를 불어넣어 줌으로서 생명을 구할 수 있다 즉 고압산소 치료기는 이런 점으로 보아 일산화

CO의 농도		영 향
Vol, %	ppm	
0.01	100	2시간동안은 증상이 없다
0.04	400	1시간동안은 증상이 없다
0.06	600	머리가 아프고 1시간동안 부자유스럽다
0.10	1000	1시간 동안 위험하다
0.35	3500	1시간 내에 치명적이다

탄소 중독치료에 적합하다고 생각되며 이때 위에서 표시한 식초산이나 ethanol 등의 용매나 이것들의 혼합용매에 CO의 용해도를 이용하여 체내에서 유리되는 CO를 흡수 분리시켜주면 효과가 더욱 증대될 것으로 생각된다. 그러나 장시간 계속 가스를 마신다거나 여러번 가스를 마신다면 뇌의 기능을 손상시킬 수는 있는 것이다.

7. 검출방법

일산화탄소를 검출하는 방법으로는 일찌기 1839년에 Racine¹¹⁾이란 사람은 가루로 만든 백금 혹은 스펀에 적셔 일산화탄소 감지기를 만들었다. 그러나 0.75% 이상에서만 사용할 수 있을 정도로 정밀도가 낮았다. 그후 1911년에 Nowicki¹²⁾라는 사람은 종이에 염화파라듐을 적셔 유리관에 넣어 휴대용 일산화탄소 검출장치를 만들어 특허를 받았다. 이듬해 Guasco¹³⁾는 U자관끝에 역시 백금혹을 칠하여 검출기를 만들었으나 휴대에 불편한 점이 있었다.

1914년 미국의 Bureau of Mine¹⁴⁾에서 적은 (쥐)동물에 미치는 CO의 영향등을 발표하였으며 1921년에 Hoover¹⁵⁾는 본격적으로 50ppm 정도의 CO를 확인할 수 있는 지시약을 만들어 Hoolamite라는 상품명으로 시중에 내놓았다. 이것은 I₂O₅와 발연황산을 섞어 만들고 낮은 농도의 CO에서는 연한 푸른색에서 진한 농도의 CO에서는 검자주색으로 변하는 원리를 이용하였다.

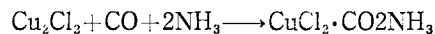
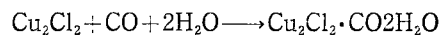
그후 미국의 National Bureau of Standard의 Meites와 Shepherd¹⁶⁾¹⁷⁾ 등은 비행기에서 CO 검출실험을 다음과 같이 즉 PdSO₄와 Ammonium Molybdate 혼합물에 CO가 작용하면 초록색에서 검은색으로 변하는 원리를 이용하였다.

위 방법중의 몇가지는 일산화탄소가 파라듐이나 기타 금속에 흡착하면 선형이나 혹은 다리를 가진 Carbonyl 화합물을 만들고 즉 선형 Carbonyl (Pd—C≡O)는 4.85μ 다리형 Carbonyl $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{Pd}-\text{C}-\text{Pd} \end{matrix}$ 는 5.2~5.5μ 과 같이 적외선 흡수 파장이 각각 다르므로 이것을 CO 검출에 응용한 것이다.

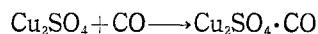
8. 분석방법

공기중의 일산화탄소를 분리 정량하는 방법으로는 가장 오래된 방법으로 생각되는 Orsat¹⁸⁾법이 있다.

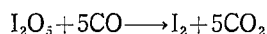
이 방법은 KOH와 Pyrogallate를 각각 가스 흡수장치에 가하고 여기를 통과시키므로 CO₂와 O₂를 분리제거한 후 다른 가스흡수장치에는 1.84mol의 Cu₂Cl₂와 25.5mol의 HCl이나 혹은 8.4mol의 NH₃를 넣고 가스를 흡수시키면 다음 반응과 같이 CO가 흡수하고 이때 부피의 변화를 읽어 CO를 정량한다.



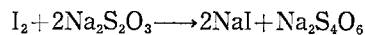
비슷하게 산성 Cu₂SO₄에서도 같은 반응을 일으킨다.



Vandaveer와 Gregg¹⁹⁾, Golman²⁰⁾, Grant²¹⁾ 등은 다음 반응식과 같이 I₂O₅가 정량적으로 CO와 반응하여 I₂를 유리시키는 방법을 발전시켰다.

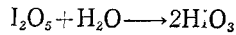


이때 유리되는 I₂는 Starch 지시약을 이용하며 Na₂S₂O₃ 표준용액으로서 적정하여 정량할 수도 있고(정확도 0.002%까지 정량가능)

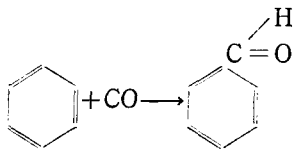


혹은 I₂를 CCl₄와 같은 용매에 녹혀 전기화학 적이나 흡수분광법을 이용하여 정량할 수도 있다.

Teague²²⁾같은 사람은 이 반응은 150°C에서 48시간 정도가 요한다고 하였다. 그리고 미량의 물이 있으면 다음 반응과 같이 오차를 가져온다고 하였다.

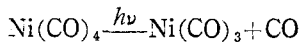


그리고 Roughton 과 Vanslyke 는 높은 온도에서 HgO 가 섬유소를 빼고난 피에 흡수됨을 이용하여 CO 를 정량할 수 있다고 하였으나 이 방법은 오차가 크고 Gathermann-koch 는 HCl과 AlCl₃ 존재하에서 다음 반응과 같이 CO 는 알데히드를 만들고 이것을 과량의 CN⁻으로 처리하여 정량적으로 카보닐로 치환하고 Hypochlorite로 back titration 하므로 0.1% (vol.) 정도의 정확도로 정량할 수 있다고 하였다.



또한 앞에서 설명한 바와 같이 Ni 금속이 상온 상압에서 CO 에 민감함을 이용하여 먼저 일산화탄소를 Ni 분말을 흡착시킨 흡수관에 통과시켜 생성된 Ni(CO)₄를 낮은 온도에서 무극성 용매인 ether 이나 CCl₄에 포집하고 흡수분광법을 이용하여 정량할 수 있다.

그러나 Ni(CO)₄는 햇빛에 의하여 다음 반응식과 같이 물에는 안녹으나 다소 분해한다.



그리고 Katz²³⁾는 ZnO 상에서 AgMnO₄를 이용하여 상온에서 매우 빠르게 CO 를 정량하는 방법을 발표하였다.

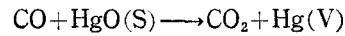
Altieri²⁴⁾는 pyrotannic acid 를 이용하여 CO와 반응하여 생성되는 pink 색을 농도기지의 용액의 색과 비교하여 정량하는 방법을 발전시켰다.

Salsbury²⁵⁾, Lindsley²⁶⁾, Hanley²⁷⁾ G. Rienacker²⁸⁾ 등은 Hop calite(본인이 대한 화학회 1984년 추계총회에 발표한 은과 만강의 혼합산화물에 Cu 산화물을 혼합한 것)를 이용하여 일산화탄소를 이산화탄소로 산화시킬때 열변화를 측정하여 CO 를 정량하였다.

Giuhandu²⁹⁾는 p-Sulfamino benzoic acid 의 은염이 알칼리 용액에서 일산화탄소와 반응하여 콜로이드분산체를 만들고 이것을 분광분석을 이용하여 CO 를 정량하였다.

R.A. Muller³⁰⁾는 HgO 가 CO 와 광학반응하여 정량적으로 Hg 증기로 치환되는 반응을 이용하여

여 CO 를 정량하였다.



기기를 이용하는 방법으로는 Gas-Chromatography^{31)~34)}, Mass-Spectroscopy^{35)~37)} 그리고 Nondispersive Infrared Spectroscopy³⁸⁾ 등으로서 비교적 정확하게 정량하는 방법들이 많이 발표되고 있다.

인 용 문 헌

1. J.W. Moore and E.A. Moore, "Environmental chemistry" Academic press, 1976 New York.
2. A.B. Lamb W.C. Bray and J.C.W. Frazer, Ind. Eng. Chem., 12, 219(1920)
3. P. Powell and P.L. Timms "The Chem. of Non-Metal" Chapman and Hall 1974 John Wiley and Sons.
4. Merton H. Douthitt, US pat, 2847470.
5. G.T. Kerr, US pat. 2983580.
6. G.G. Kutuykov, A.B. Fasman et al, Russian J. phys. Chem. 15, 801(1966)
7. L. Mond, C. Langer and F. Qu'ncke, J. Chem. Soci., 57, 749(1890)
8. L.H. Long and A.D. Walsh, Trans. Far. Soci, 18, 342(1947)
9. C.G. Wilfer, "The Encyclopedia of chemistry" 2nd ed. New York, Reinhold 1966, pp.184.
10. P. Drinker, Archives of Env. Health, 9, 219 (1962)
11. J.L. Racine, Bull. Soci. Chim. 1, 555(1889)
12. N. Nowicki, Chem. Ztg., 35, 1120 (1911)
13. G. Guasco, C.R. Acad. Sci., 155, 282(1912)
14. Bureau of Mines Technical paper, 62, 1914.
15. R. Hoover, Ind. Eng. Chem., 13, 770(1921)
16. M. Shepherd, Anal. Chem., 19, 77(1947)
17. M. Shepherd, J. Research (Nat'l Bur. Standard), 38, 351(1947)
18. M.P. Matseszak, "Fisher Gas Analysis Manual" Fisher Sci. Co., Pa. U.S.A.
19. F.E. Vandaveer and R.C. Gregg, Ind. Eng. Chem. (Anal. edn), 1, 129(1929)
20. F.H. Goldman and A.D. Brandt, Am. J. Public Health, 32, 475(1942)
21. G.A. Grant, M. Katz and R.L. Haines, Can. J.

- Tech., 29, 43(1951)
22. M.G. Teague, Ind. Eng. Chem., 12, 1964(1920)
 23. M. Katz and J. Katzman, Can. J. Research, F, 26, 318(1948)
 24. V.J. Altieri, "Gas analysis and testing of Gaseous materials" Am. Gas Asso. Inc., N.Y., 1945.
 25. J.M. Salsbury, J.W. Cole and J.H. yoe, Anal Chem., 19, 66(1947)
 26. C.H. Lindsley and y.H. yoe, Anal. Chim. Acta, 2, 127(1948)
 27. I. Lysyj, J.E. Zarembo and A. Hanley, Anal. Chem., 31, 902(1959)
 - 28) G. Rienacker and J. Scheve, Anory. Allgem. Chem., 330, 18 (1964)
 29. G. Giuhandu, Z. Anal. Chem., 155, 321(1959)
 30. R.A. Muller, Anal. Chem., 26, 39A(1954)
 31. P.G. Jeffery and P.J. Kipping, "Gas Analysis by Gas Chromatograph" 2nd ed. pergamon Press * Oxford 1972.
 32. W.A. Dietz, J. Gas Chromatog., 5, 68 (1967)
 33. V.M. Pozhidaev, A.I. Bogdan chikov aud V.G. Maslennikov, Zavodskaya Laboratoriya, 49, 15 (1983) (English)
 34. F.D. Snell and L.S. Ettore, "Encyclopedia of Ind. Chem. Analysis" vol.8, pp.315 Intersci publisher, 1979.
 35. M.L. Wilson, Amer. Lab., No.2 37(1980)
 36. M. Katz, "Methods of Air Sampling and Analysis" 2nd ed. Amer. Public Health. Asso., 1972 Washington.
 37. Yu. S. Drugov and G.V. Muraveva, Zavodskaya Laboratoriya, 49, 6 (1983) (English)
 38. J.J. Heigl, M.F. Bell and J.U. White, Anal. Chem., 19, 293(1947)