

## 元素 硫黃의 Polarograph 舉動에 관한 研究

金 俊 容 · 張 順 子\*

서울대학교 공과대학 · 이화여자대학교 약학대학

(Received May 29, 1978)

Joon Yong Kim and Soon Ja Chang\*  
Studies on the Polarographic Behavior of Elemental Sulfur

*Department of Chemical Technology, College of Engineering  
Seoul National University, Seoul, and*

*College of Pharmacy, Ehwa Womens University, Seoul 120*

The analysis of elemental sulfur by polarography has already been reported in the literature. Only a discussion of the more important factors influencing the analysis is here presented.

(1) The effects of pH on the reduction of elemental sulfur are pronounced and the use of buffered solutions for the analysis of elemental sulfur is necessary. The authors found that a pH of 4-6 was found to be reproducible polarograms by use of D. C. polarograph. However, in alkali solvents the plateau of elemental sulfur has a pronounced dip if the concentration of sulfur is as much as 30 ppm.

(2) A. C. polarographic method shows a very high sensitivity in the case of sulfur reduction, so that the very low concentration of sulfur can easily be determined (about 1 ppm).

(3) The characteristics of sulfur wave can be formulated according to Stackelberg-Hauck-Hans equation. It was found that the curve of the peak potential of elemental sulfur in A. C. polarography versus logarithm of sulfur concentration was obtained to be straight line with the slope of 29.6 millivolts. This result was well agreed with theoretical consideration.

(4) It was assumed that this polarographical methods were applicable to micro-analysis of elemental sulfur in crude oil and its petrochemical products, precipitated sulfur, and sulfur ointments with accuracy and rapidity.

元素 硫黃은 硫黃 藥劑로서 醫藥品으로, 또는 보르도氏 硫黃 合劑로서 農藥에 쓰이고 있다. 한편, 近代化學工業의 發展으로 原油를 基幹産業으로하는 石油化學工業에서 原油 및 生產品 中에 含有되어 있는 硫黃 및 그 化合物의 處理는 公害問題와 더불어 工程에 있어서의 金屬 腐蝕問題로 많은 問題點을 볼 수 있다.

元素 硫黃 및 硫黃化合物의 分析法을 본다면 化學의 方法으로 Scott의 "Standard Methods of

Chemical Analysis”<sup>1)</sup>에 詳細히 記載되어 있으며 石油化學工業에서의 元素 硫黃 및 硫黃化合物의 分析法는 美國의 “American Society Testing Materials” ASTM Standard<sup>2)</sup>와 日本의 “Japan Industrial Standard” JIS<sup>3)</sup> 規格分析法 등에 記述되어 있다. 特히 Karchmer<sup>4)</sup>는 “The Analytical Chemistry of Sulfur and its Compounds” Vol. 1~3 에서 元素 硫黃 및 그 化合物의 各種 分析法의 檢討를 詳細히 報告하고 있다.

機器分析法를 利用한 方法으로서는 polarograph 法, 電位差滴定法, 分光法 등 많은 方法이 報告되어 있으며 正確성과 迅速성이 이 方法의 特性이라고 본다.

直流 polarograph 法으로 Hall<sup>5)</sup>은 石油精油中の 元素 硫黃의 分析을 檢討하여 naphtha, kerosene 中の 微量硫黃을 定量하였으며 Eccleston<sup>6)</sup> 등은 原油中の 元素 硫黃을 benzene-methanol-pyridine-c-HCl 의 支持電解液中에서 定量한 結果를 報告하고 있다. 또한 直流 polarograph 法으로 Bergman, Harrison<sup>7)</sup> 등에 依하여 檢討되어 있다.

한편, 交流 polarograph 法을 利用한 研究는 Stackelberg,<sup>9)</sup> 石井<sup>10)</sup> 또는 石井, 神原<sup>11)</sup> 등으로 神原, 石井 등은 gasoline 中の 微量分析을 交流 polarograph 法을 適用하여 迅速한 定量法을 報告하고 있다.

本 研究는 元素 硫黃의 polarograph 學動을 直流 polarograph 法, 交流 polarograph 法으로 各種 支持電解液 中에서 究明함과 동시에 元素硫黃의 迅速한 分析法를 檢討하였다. 直流 polarogram 은 pyridine-HCl-methanol 의 支持電解液 (pH 4.6)에서 一段波의 還元波를 形成한다. 이것은 2 電子 反應이며, 波高와 濃度曲線은 直線性을 나타내어 分析이 可能하다. 한편, 理論的 考察에서 半波電位와 pH 와의 關係가 59mV 의 기울기를 가진 直線性을 나타내어 實驗結果와 一致하였다 交流 polarograph 法으로는 methanol-benzene-pyridine-c-HCl 支持電解液 中에서 測定하였을 때 가장 좋은 濃度—波高曲線이 直線性을 얻었으며 元素硫黃의 含量 1ppm 濃度까지 測定이 可能하다 또한 交流 polarogram 의 peak 電位는 元素硫黃의 濃度の 對數에 對하여 30mv 를 가지는 直線性을 나타내어 理論的 考察과 實驗結果가 一致하였다.

## 實 驗 및 裝 置

**裝 置**—機器分析法으로 柳本製作所의 記錄式 polarograph (PA-102 型)를 使用하여 直流 polarogram, 交流 polarogram 을 測定하였으며 polarogram 上의 電位測定은 橫河精密電位差計 (D-1B 型)를 使用하였다.

polarograph 用 電解槽는 H-型을 使用하고 對極은 表面積이 넓은 水銀 pool 을 陽極으로 또는 飽和甘汞電極을 使用하였다.

支持電解液은 各種 文獻으로 부터 얻은 것을 選擇하여 測定하였다. 다음 Table 1 은 本 研究에서 使用한 支持電解液 및 pH 를 表示한다.

**分 析 法**—모든 試藥은 分析用 特級試藥 또는 一級試藥을 使用하였다. 試料 元素硫黃의 含量 測定은 活性化된 Ranney 니켈과 같이 窒素氣流中에서 反應시킨 후 發生된 H<sub>2</sub>S 가스를 窒素氣流와 같이 alkali 性 Zn(Ac)<sub>2</sub> 溶液에 吸收시켜 N-N-dimethyl-p-phenylene 과 철명반으로 着色시킨 후 Fisons Scientific Co. 의 分光 光度計로서 667nm 波長에서 測定하였다<sup>8)</sup>.

元素硫黃의 stock 溶液을 만든 後에 10<sup>-4</sup> M~10<sup>-3</sup> 의 濃도가 되도록 支持溶液으로 試料溶液을 調製한 후 電解槽 中에 넣고 恒溫槽內에서 約 15 分間 窒素가스를 통하였다. polarogram 測定時

Table I -List of electrolyte solvents

Solvent	Composition	pH
A	13.7gr. of sodium acetate trihydrate in 500ml. of absolute methanol. Add 6 ml. of glacial acetic acid and dilute to 1 liter with benzene.	6.6
D	Mixed 12.5ml. of 1M tetra-n-butyl ammonium hydroxide with 400ml. of 99% isopropyl alcohol and dilute to 500ml. with distilled water.	13.3
E	Added 47.5ml. of pyridine and 2.5ml. of concentrated hydrochloric acid to 450ml. of methanol.	4.6
F	Dissolve 100gr. of sodium hydroxide and 20ml. of concentrated ammonium hydroxide in distilled water and make to 1 liter.	6.2
X	Mixed 63 ml. of methanol, 27ml. of benzene, 8.5ml. of pyridine and 1.5ml. of concentrated hydrochloric acid.	4.0
Y	Methanol 86%, pyridine 14%, 0.4M sodium acetate.	9.4

는測定中 外部로 부터의 酸素 投入의 影響을 防止하기 위하여 連續的으로 試料溶液의 上部에 窒素가스를 通하였다.

支持電解液의 pH測定은 Beckman의 Zeromatic pH meter를 使用하였으며 測定은 25°C의 水溫槽에서 行하였다.

結 果 및 考 察

元素硫黃의 直流 polarograph 還元波—元素硫黃은 水銀滴下 電極에서 還元당하게 되어 一段波의 還元波를 形成하고 半波電位는 pH에 依하여 變化하게 된다.



電流—電壓曲線의 式은 다음과 같다.

$$E_{d.e.} = E_{1/2} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i} - 0.0591 \log a_{H^+} \dots\dots\dots(2)$$

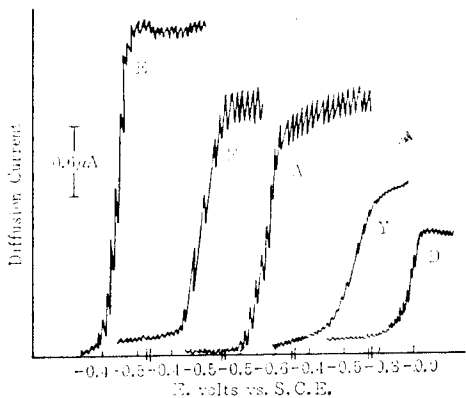


Fig. 1—D. C. Polarograms of elemental sulfur in various supporting electrolytes.

各種 支持電解液 中에서 얻은 直流 polarogram을 본다면 Figure 1에서 보는 바와 같다 polarogram의 波形은 alkali側 例컨대 Y溶液 (pH=9.4). D溶液 (pH=13.3)에서는 좋은 還元波를 얻을 수 없으며 酸性의 X溶液 (pH=4.0) 또는 F溶液 (pH=6.2) 中에서 좋은 還元波의 一段波를 얻는다. 한便, 支持電解液 E中에서의 polarogram에서  $E_{d.e.}$ 를  $\log i/i_d - i$ 에 對하여 plot한 曲線은 直線性을 나타내며 이 直線으로 부터 기울기를 自乘法에 依하여 求하면 30 millivolts로서 元素硫黃의 還元反應은 水銀 滴下電極에서 2電子 反應임을 알 수 있다.

(2)式으로 부터 半波電位는 pH의 變化에 따라 變化하게 되므로 半波電位에 對한 PH와의 關係를 plot 하면 다음 Figure 2에서 보는 바와 같이 直線性을 가지게 되며 理論的 考察과 一致함을 볼 수 있다.

Figure 2에서 直線은 59mV의 기울기를 가지는 理論的 曲線을 나타내며 各 點은 實驗的 結果를 表示한다.

各種 支持電解液 中에서 얻어진 元素硫黃의 半波電位 및 交流 polarograph로 測定한 peak 電位는 다음 Table 2에서 보는 바와 같다.

Table II Half-wave potentials sulfur in various solvents.

Solvents	Elemental sulfur	
	Half-wave potential	A. C. peak potential
A	-0.62 volts	-0.62 volts
D	-0.90 volts	-0.90 volts
E	-0.44 volts	-0.44 volts
F	-0.55 volts	-0.60 volts
X*	—	-0.32 volts
Y	-0.72 volts	-0.72 volts

\*E<sub>1/2</sub>vs. Hg pool.

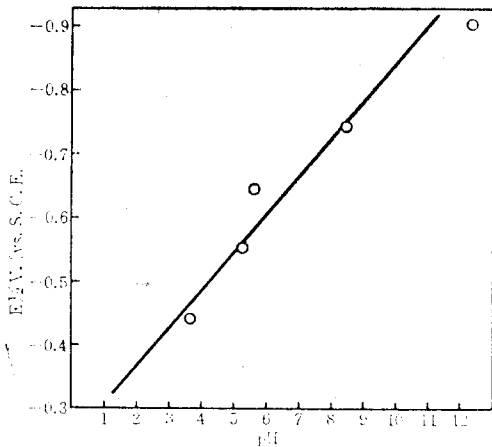


Fig. 2—E<sub>1/2</sub> vs. pH curve for elemental sulfur

단, C<sub>s</sub>는 硫黃의 濃度이며, E<sub>0</sub>는 S+2e⇌S<sup>2-</sup>反應의 標準電位, id는 還元波의 限界電流를 表示한다.

(6)式을 微分하여 整理하면

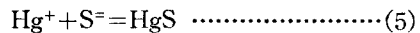
$$\frac{di}{dE} = \frac{id}{C_s} \left( \frac{-2F}{RT} \right) \exp \frac{-2(E-E_0)}{RT} \dots\dots\dots (7)$$

元素 硫黃의 交流 polarograph 還元波—硫黃의 polarograph 波에 관한 Hauck-Stackelberg-Hans (9)의 研究에 依하면 還元波는 다음과 같은 反應이 된다.



對極으로 使用한 水銀은 陽極溶解되어  
Hg = Hg<sup>+</sup> + 2e  $\dots\dots\dots$  (4)

이 되고 (3) 및 (4)의 反應을 合하면



와 같은 成立된다.

즉 還元生成物인 黃 ion이 水銀陽極을 復極하게 된다. Stackelberg에 依하면 이 polarograph 波의 還元은 다음과 같다.

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{i}{id} - \frac{RT}{2F} \ln C_s \dots\dots (6)$$

이 된다.

變曲點에서의 電位를  $E_s$ 라고 하면

$i = id$ , 즉  $E = E_s$ 가 될 때인 고로 (6)式은 다음과 같이 된다.

$$E_s = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln C_s \dots\dots\dots (8)$$

各種 支持電解液 中에서의 polarogram 으로 부터 얻은 peak 電位는 Table 2 에 表示하였다. 交流 polarogram 에서도 直流 polarogram 과 같이 酸性側의 支持電解液 中에서 가장 좋은 可逆性的 微分 polarogram 을 形成하고 交流 polarograph 法의 硫黃 定量分析은 X 溶液 中에서 가장 좋은 感度를 가지며 1 ppm 의 濃度까지 測定이 可能하다.

한편, 交流 polarogram 의 peak 電位  $E_s$ 를  $\log C_s$ 로 plot 하면 (8)式의 理論式으로 부터 30 millivolts 의 기울기를 가지는 直線이 얻어진다. Figure 3 에 이 關係를 圖示하였다. 實驗結果는 理論的 考察과 잘 一致한다.

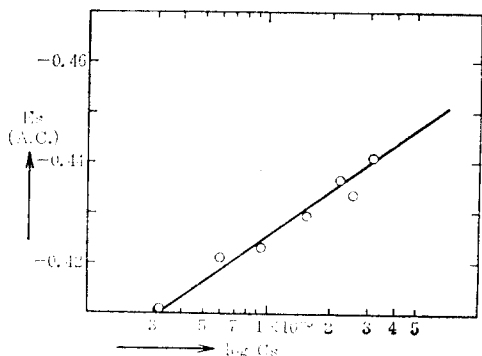


Fig. 3—A. C. polarographic peak potential versus  $\log C_s$

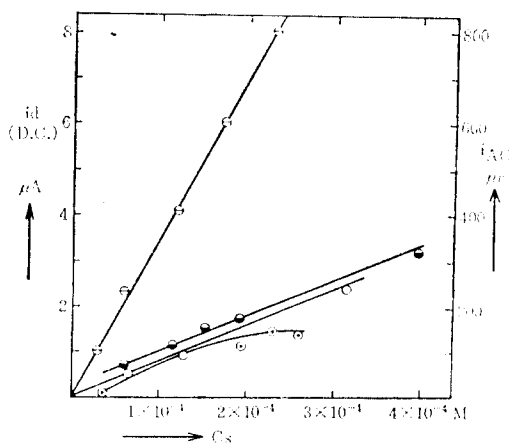


Fig. 4—Calibration curves of elemental sulfur

**Polarogram 의 波高와 濃度와의 關係**—各種 支持電解質溶液 中에서 直流 polarogram 및 交流 polarogram 의 擴散電流과 元素硫黃의 濃度 關係 曲線을 圖示하면 다음 Figure 4 같다. 對極은 水銀 pool, 또는 H-型 飽和 甘汞電極을 使用하였다. Figure 4 에서 보는 바와 같이 交流 polarograph 法을 利用하여 X 溶液 中에서 水銀 pool 을 對極으로 測定하였을 때 가장 感度가 높은 結果를 얻었으며 1 ppm 의 微量分析이 可能하다.

直流 polarograph 法으로는 支電解液 E 溶液 中에서 좋은 直線性으로 나타내어 元素硫黃의 分析이 可能하나 交流 polarograph 法 보다는 感度가 낮다. 한편, alkali 性側 支持電解液 中에서는 좋은 直線性을 가지는 檢量線을 얻을 수 없고 特히 交流 polarograph 法의 適用은 不可能하다.

### 結 論

元素 硫黃의 polarograph 學動을 檢討한 結果 다음과 같은 結論을 얻게 되었다.

1. 水銀滴下電極에서 硫黃의 還元波는 2 電子反應을 나타내고 酸性側 支持電解溶液 中에서 좋은 可逆性을 가진 polarogram 을 形成한다. 이 現象은 直流 polarogram 또는 交流 polarogram 의 還元波에서 모두 같다.

2. 微量元素硫黃의 分析에서는 交流 polaro-

graph 法이 가장 좋은 感度를 가지게 되고 支持電解液으로 溶液을 使用하였을 때 1 ppm의 微量濃度까지 測定이 可能하다.

또한 直流 polarograph 法을 適用하였을 때는 支持電解液인 E 溶液에서 飽和甘汞電極을 對極으로 하여 一段波의 還元波(半波電位는 -0.44 Volts)를 利用하면 좋은 直線性的 檢量線으로 分析이 可能하다.

3. 直流 polarograph 에서 얻은 半波電位는 支持電解液의 pH 에 依存하게 되고 59 millivolts 의 기울기를 가지는 直線性を 나타낸다. 이것은 理論的 考察과 一致한다.

4. 交流 polarograph 에 의한 peak電位와  $\log C_s$  와의 關係曲線은 30 millivolts 의 기울기를 가지는 直線性を 나타내고 이것을 Stackelberg 의 理論과 一致한다.

5. 元素硫黃分析法의 하나로 polarograph 法의 適用은 微量分析이 可能하며, 正確하고 迅速한 方法으로 石油化學工業에서의 原油 및 製品中の 硫黃 또는 醫藥劑, 農藥劑의 元素硫黃分析에 適用된다.

## 文 獻

1. W. W. Scott, Standard Methods of Chemical Analysis, 5th ed., Vol. 1, D. Van Nostrand Co., Inc., 1956 p. 931
2. Am. Soc. Testing Materials, "ASTM Standard on Petroleum and Lubricants". D-1219-61; D-1321-62; D21551-65T; D-1552-64; D-2644-6T; D-1266-64T.
3. Jap. Ind. Std., JIS Method No. 2421, 1965.
4. J. H. Karchmer, The Analytical Chemistry of Sulfur and its Compounds, Part I. New York., 1970, pp. 82-85
5. M. E. Hall, *Anal. Chem.*, **22**, 1137(1950); *ibid.*, **25**, 556(1953).
6. B. H. Eccleston, M. Morrison and H. M. Smith, *Anal. Chem.*, **24** 1745(1952).
7. S. Harrison, and D. Harvey, *Analyst.*, **79**, 640(1954).
8. Joon. Y. Kim, *Coll. Eng. SNU. Rep.*, **6-73**, 63(1973).
9. M. V. Stackelberg, W. Hans and G. Hauck, *Z. Electrochem.*, **61**, 473(1957).
10. T. Ishi, *Rev. of Polarography Japan*, **10**, 62(1962).
11. T. Ishi and T. Kambara, *ibid.*, **10**, 72(1962); *ibid.*, **11**, 160(1963).