

지하초염수에서 브롬함량을 결정하기 위한 연구

김룡홍, 현동수

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《우리 나라의 풍부한 자원을 효과있게 리용하여 화학공업을 대대적으로 발전시키기만 하면 나라의 경제적자립성과 위력을 더욱 강화할수 있으며 인민생활을 한계단 더 높일수 있습니다.》(《김정일전집》 제23권 313페이지)

화학공업의 중요한 원료인 브롬은 지난 시기 주로 바다물이나 소금을 생산하고 나온 서슬로부터 추출하였다. 그러나 원료제한을 받는 서슬이나 브롬함량이 낮은 바다물보다 지하초염수에서 직접 브롬을 추출할수 있다는것이 과학적으로 밝혀지면서 브롬함량을 결정하기 위한 연구가 중요한 문제로 제기되고있다.[2]

일반적으로 브롬이 지하초염수속에 다른 주성분이온들에 비하여 비교적 적은 량으로 들어있고 다른 할로젠원소들인 염소, 요드와 비슷한 화학적성질을 가지고있기때문에 지하초염수에서 브롬함량을 결정하자면 지금까지 제기된 브롬함량결정방법들가운데서 가장 합리적인 개별분석법을 선택하거나 할로젠원소들의 분리정량법을 리용하여 브롬함량을 결정하여야 한다.[1]

론문에서는 염소함량을 먼저 결정하고 염소와 브롬의 비에 의하여 브롬함량을 결정하는 방법, 로단화암모니움법에 의한 브롬함량결정방법, 할로젠원소들의 분리정량법에 의한 브롬함량결정방법을 리용하여 지하초염수에서 브롬의 함량을 결정하는 방법에 대하여 서술하였다.

실험에 리용된 기구들로는 비커(100mL), 삼각플라스크(100, 500mL), 홀피페트, 도가니, 마플로, 온도계, 전자천평(《EB-330D》), 가열기, 증류수기, 시약으로는 질산(40%), 질산은, 철암모니움명반알림약, 로단화암모니움알림약, 중크롬산(고체), 아질산나트륨(고체), 탄산암모니움(15%), 질산암모니움(15%), 암모니아수(25%)이다. 모든 시약의 순도는 분석순이다. 시료로는 수질분석이 진행된 $8^{\circ}\text{Be}'$ 의 지하초염수를 리용하였다.

1. 염소와 브롬의 비값에 의한 브롬의 함량결정

일반적으로 지하초염수에서 염소와 브롬의 비값이 294이므로 지하초염수에 포함되어 있는 염소의 함량을 알면 브롬의 함량을 쉽게 결정할수 있다.

① 지하초염수용액에서 염소의 함량에 의한 브롬함량결정

$8^{\circ}\text{Be}'$ 의 지하초염수시료용액 200mL에 6mol/L HNO_3 용액 40mL를 넣고 0.1mol/L AgNO_3 용액 80mL로 적정하면서 5min정도 교반한다. 그다음 철암모니움명반용액 5방울을 떨어주고 표준 NH_4CNS 용액으로 적정한다. 이때 시료용액속에 포함되어있는 염소의 함량은 다음식으로 계산된다.

$$G_{\text{Cl}} = M_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} / Z_{\text{Ag}^+} - M_{\text{NH}_4\text{CNS}} \times V_{\text{NH}_4\text{CNS}} / Z_{\text{CNS}^-} \quad (1)$$

$$G_{\text{Cl}} = 11.36 \times 1\,000 / 200 = 56.80(\text{g/L})$$

여기서 G_{Cl} 은 시료용액속에 포함되어있는 염소의 함량(g/L), M_{AgNO_3} 은 AgNO_3 적정용액의

농도(mol/L), $M_{\text{NH}_4\text{CNS}}$ 는 NH_4CNS 적정용액의 농도(mol/L), V_{AgNO_3} 은 NH_4CNS 와의 반응에 소비된 AgNO_3 의 량(mL), $V_{\text{NH}_4\text{CNS}}$ 는 AgNO_3 과의 반응에 소비된 NH_4CNS 의 량(mL), Z_{Ag^+} 은 Ag^+ 의 원자가, Z_{CNS^-} 은 CNS^- 의 원자가이다.

지하초염수에서 $\text{Cl}/\text{Br} = 294$ 이므로 브롬함량은 $G_{\text{Br}} = 56.8/294 = 0.193(\text{g/L})$ 이다.

② 염화물양금법에 의한 브롬의 함량결정

$8^\circ\text{Be}'$ 의 지하초염수시료용액 200mL에 0.1mol/L AgNO_3 용액을 양금이 형성되지 않을 때까지 교반하면서 넣는다. 쉽게 물작용분해되는 염들이 존재하므로 여기에 6mol/L HNO_3 1~2mL를 넣고 약 60°C 까지 가열하면 양금이 가라앉는다.

맑은 상등액에 약간한 질산은용액을 넣어 양금이 생기면 질산은용액을 더 넣고 생기지 않으면 조작을 끝낸다.

다음 용액이 들어있는 플라스크를 12h동안 어두운 곳에서 방치한다. 상등액을 찌워내고 6mol/L HNO_3 으로 양금을 세척하여 도가니에 옮겨넣는다.

질산을 제거하기 위하여 증류수로 2번정도 세척한 양금을 3h동안 마플로에서 건조($80\sim 90^\circ\text{C}$)하고 작열($500\sim 600^\circ\text{C}$)시킨다. 이때 얻어지는 염화은양금을 1/10 000전자천평으로 평량하고 계산한다.

평량한 $D_{\text{AgCl}} = 30.844(\text{g})$ 값을 다음의 식에 넣으면 염소의 함량이 결정된다.

$$D_{\text{AgCl}} : D_{\text{Cl}} = A_{\text{AgCl}} : A_{\text{Cl}} \quad (2)$$

$$D_{\text{Cl}} = A_{\text{Cl}} \cdot D_{\text{AgCl}} / A_{\text{AgCl}} = 7.637(\text{g})$$

여기서 D_{AgCl} 은 평량한 AgCl 의 량(g), D_{Cl} 은 지하초염수속에 들어있는 염소의 량(g), A_{AgCl} 은 AgCl 의 분자량, A_{Cl} 은 Cl 의 원자량이다.

따라서 지하초염수에는 $1\ 000 \times 7.637/200 = 38.18(\text{g/L})$ 의 염소가 들어있다. 이로부터 지하초염수 1L속에는 0.13g의 브롬이 들어있다는것을 알수 있다.

2. 로단화암모니움법에 의한 브롬의 함량결정

$8^\circ\text{Be}'$ 의 지하초염수시료용액 200mL에 6mol/L HNO_3 4~8mL를 넣어 액성을 조절한 다음 0.1mol/L AgNO_3 80mL를 넣고 염화은양금이 생길 때까지 빛이 가리워진 플라스크에서 교반한다. 려과한 양금을 질산용액으로 세척한다. 다음 상등액에 철암모니움명반용액 4mL를 첨가하고 용액이 무색으로 될 때까지 질산을 방울방울 떨어준다. 이 상등액을 로단화암모니움용액으로 적정하는데 적정은 연한 장미색이 나타나지 않을 때까지 진행한다. 다음의 식으로 시료용액속에 있는 브롬의 함량을 결정한다.

$$M_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} - M_{\text{NH}_4\text{CNS}} \times V_{\text{NH}_4\text{CNS}} = M_{\text{Br}} \times V_{\text{시료}} \quad (3)$$

$$G_{\text{Br}} = M_{\text{Br}} \cdot A_{\text{Br}} = 0.24\text{g/L}$$

여기서 M_{Br} 는 시료용액속에 들어있는 브롬의 농도(mol/L), M_{AgNO_3} 은 AgNO_3 적정용액의 농도(mol/L), $M_{\text{NH}_4\text{CNS}}$ 는 NH_4CNS 적정용액의 농도(mol/L), V_{AgNO_3} 은 NH_4CNS 와의 반응에 소비된 AgNO_3 의 량(mL), $V_{\text{NH}_4\text{CNS}}$ 는 AgNO_3 과의 반응에 소비된 NH_4CNS 의 량(mL), $V_{\text{시료}}$ 는 지하초염수시료용액의 량(mL), G_{Br} 는 시료용액속에 들어있는 브롬함량(g/L), A_{Br} 는 브롬의 원자량이다.

식 (3)으로부터 지하초염수 1L속에는 0.24g의 브롬이 들어있다는것을 알수 있다. 그런데 지하초염수에서 $\text{Cl}/\text{Br} = 294$ 이므로 이때 염소함량은 $G_{\text{Cl}} = 0.24 \times 294 = 70.56(\text{g/L})$ 이다.

3. 할로겐원소들의 분리정량법에 의한 브롬의 함량결정

할로겐원소들인 염소, 브롬, 요드의 은염들의 용해도차이를 이용하여 염소, 브롬, 요드를 분리정량한다.

8°Be'의 지하초염수시료용액 200mL를 1~2mL의 6mol/L HNO₃으로 산성화시키고 0.1mol/L AgNO₃용액으로 Cl⁻, Br⁻, I⁻들을 AgCl, AgBr, AgI형태로 침전시킨다.

침전물을 어두운 곳에서 12h동안 방치시켰다가 려과, 세척, 건조한 후 마플로에서 3h동안 작열(500~600°C)시키고 1/10 000전자천평으로 평량하여 전체 할로겐원소들의 함량(AgCl+AgBr+AgI=45.844g)을 결정한다. 얻어진 앙금을 두몫(1과 2)으로 나눈다.

요드의 함량을 결정하기 위하여 얻어진 앙금 1에 0.5% H₂Cr₂O₇을 넣어 염소와 브롬을 용해시킨다. 나머지앙금을 95°C에서 30min동안 가열한 다음 공기를 주입하여 산화시키고 350mL의 증류수를 첨가한다. 려지로 앙금을 갈라낸 후 앙금을 12.7mL의 0.05% NaNO₂로 세척건조시키고 1/10 000전자천평에서 평량하면 요드의 함량(I=0.003 07g/L)이 결정된다.

염소와 브롬의 함량을 결정하기 위하여 앙금 2를 15% (NH₄)₂CO₃+NH₄NO₃혼합용액으로 처리하면 AgCl은 착화합물을 형성하면서 용해되고 AgBr, AgI는 려지우에 남는다. AgBr, AgI의 앙금에 25% NH₄OH용액을 넣으면 려액(Ag(NH₃)₂Br)이 생기는데 여기에 0.1mol/L HNO₃을 넣으면 AgBr가 침전된다.

침전물을 건조시키고 평량하면 브롬의 함량(Br=0.157g/L)이 결정된다.

실험결과는 8°Be'의 지하초염수속에 염소는 44.29g/L, 브롬은 0.157g/L, 요드는 0.003 07g/L 포함되어있다는것을 보여준다.

이와 같이 지하초염수에서 브롬함량을 결정하기 위하여 진행한 여러가지 방법들의 분석결과를 비교하면 표와 같다.

표. 브롬함량결정방법들의 비교

No.	분석방법	시료농도 /°Be'	분석값/(g·L ⁻¹)		리론값/(g·L ⁻¹)		상대오차/%	
			Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻
1	수용액법	8	56.80	0.193	44.24	0.150	28.4	28.6
2	염화물앙금법	8	38.18	0.130	44.24	0.150	15.8	13.3
3	로단화암모니움법	8	70.56	0.240	44.24	0.150	59.5	60
4	할로겐분리정량법	8	44.29	0.157	44.24	0.150	0.11	4.45

표에서 리론값은 바다물을 8°Be'까지 농축하였을 때의 염소와 브롬의 함량값이다.

표에서 보는바와 같이 지하초염수속에 포함되어있는 브롬함량을 결정하는데서 분석정확도가 가장 높은 방법은 할로겐원소들의 분리정량법이다.

맺 는 말

지하초염수에 들어있는 브롬함량을 결정하는데서 분석정확도가 가장 높은 방법은 할로겐원소들의 분리정량법이다. 그리고 염화물앙금법, 수용액법, 로단화암모니움법은 상대오차가 매우 크므로 브롬함량결정에 적용할수 없다.

참 고 문 헌

- [1] 송길현 등; 브롬의 분석화학, 외국문도서출판사, 147~227, 1985.
- [2] P. Harben; Mining Engineering, 55, 6, 18, 2003.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

Study for Determining the Bromine Content from the Underground Brine

Kim Ryong Hung, Hyon Tong Su

Among the methods that determine the bromine content from the underground brine, the best method is the quantitative one of chemical separation of Halogen elements.

Keywords: underground brine, bromine