

피크린산에 의한 물속에서 미량시안이온의 분광광도정량

김동일, 김은순

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《공기와 물을 비롯한 환경을 보호하기 위한 연구사업도 강화하여야 합니다.》(《김정일선집》

증보판 제11권 42페이지)

환경, 식료품 및 생체시료를 비롯한 여러가지 대상물들에 들어있는 미량의 시안이온함량을 정확히 결정하는것은 매우 중요한 문제이다. 특히 세계적으로 오염된 물로 인한 여러가지 질병이 계속 발생하여 사람들의 생명과 건강에 엄중한 피해를 주고있는 조건에서 음료수의 수질을 정상적으로 분석하고 대책을 세우는것은 병을 예방하고 사람들의 건강을 보호증진시키는데서 매우 중요한 의의를 가진다.

일반적으로 미량의 시안이온정량에는 이소니코틴산-피라졸론, 요드-농마법, 피리딘-바르비투르산을 리용한 분광광도법이 많이 리용되고있다.[1-3] 그러나 이러한 방법들은 분석조작이 복잡할뿐아니라 분석원가가 높은 부족점을 가지고있다.

우리는 시안이온과 피크린산이 밤색의 착화합물을 형성하는 성질을 리용하여 미량의 시안이온을 분광광도법으로 정량하기 위한 방법을 제기하고 대상물분석에 적용하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

시약으로는 1mg/mL CN^- 표준용액(분석순고체 KCN 0.13g을 저울질하여 1g/L의 NaOH 용액에 풀고 1g/L의 NaOH용액으로 100mL 되게 한다. 이 용액을 크롬산칼리움을 알림약으로 하는 질산은적정법으로 표정하고 해당 농도에 맞게 희석한다.), 4% 피크린산용액(피크린산 4g을 50% 에틸알콜 100mL에 푼다.), 0.1mol/L NaOH용액, 7% HgCl_2 용액, 300g/L MgCl_2 용액, 95% H_2SO_4 용액을, 장치로는 자외가시선분광광도계(《UV-2201》), 증류장치를 리용하였다.

직접법 10mL 눈금플라스크에 일정한 량의 CN^- 표준용액 또는 시료용액(증류액 혹은 원시료용액)을 넣고 눈금까지 증류수를 넣는다. 여기에 4% 피크린산용액 0.5mL를 넣고 방온도에서 30min동안(70~80°C의 물욕에서는 5min동안) 놓아두었다가 473nm에서 흡광도를 측정한다.

증류법 증류플라스크에 시료 200mL(시안이 많은 경우에는 적은 량의 시료를 넣고 증류수로 희석한다.)를 넣고 일정한 량의 HgCl_2 용액, MgCl_2 용액을 넣는다. 3min후 일정한 량의 H_2SO_4 를 넣고 플라스크를 증류장치와 연결하고 가열한다. 증류물은 0.1mol/L NaOH용액이 들어있는 흡수병에 모은다. 증류가 끝나면 증류액의 일정한 량을 취하여 직접법에서와 같은 방법으로 정량한다.

실험결과 및 해석

흡수스펙트럼 피크린산과 피크린산시안착화합물의 흡수스펙트럼은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 피크린산에서는 최대흡수봉우리가 356.4nm에서, 피크린산시안착화합물에서는 473nm에서 나타난다. 이로부터 473nm의 파장을 측정파장으로 정하였다.

시안이온의 농도에 따르는 흡광도변화 피크린산용액의 양을 일정하게 하고 시안이온의 농도를 변화시키면서 흡광도변화를 측정한 결과는 그림 2와 같다.

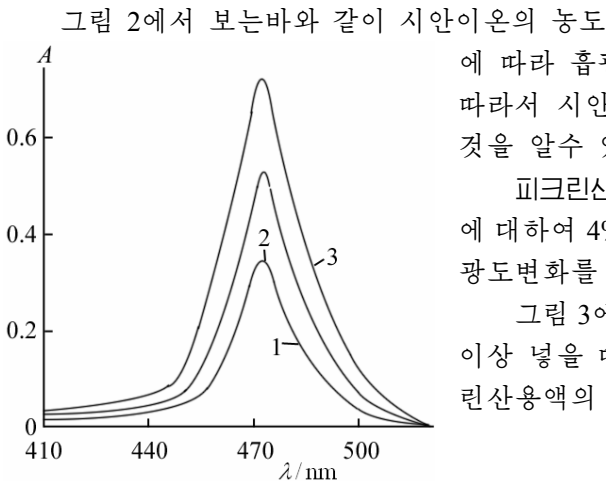


그림 2. 시안이온의 농도에 따르는 흡광도변화

1-3은 시안이온의 농도가 각각 0.2, 0.4, 0.6 μ g/mL인 경우

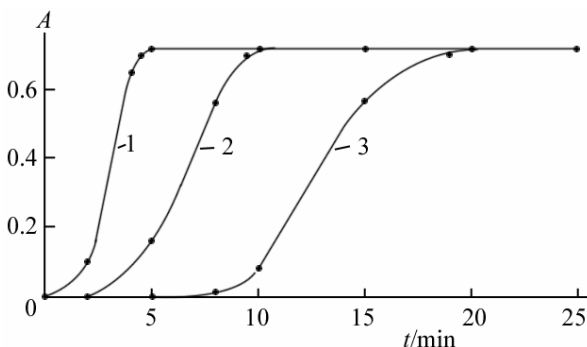


그림 4. 각이한 온도에서 시간에 따르는 피크린산시안착화합물의 흡광도변화

1-3은 온도가 각각 70, 50, 25 $^{\circ}$ C인 경우

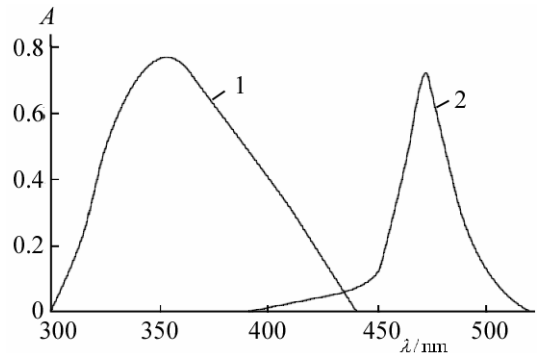


그림 1. 피크린산과 피크린산시안착화합물의 흡수스펙트럼

1-피크린산, 2-피크린산시안착화합물

에 따라 흡광도는 커지며 봉우리위치는 변하지 않는다. 따라서 시안이온이 피크린산과 정량적으로 반응한다는 것을 알수 있다.

피크린산용액첨가량의 영향 0.5 μ g의 시안이온의 농도에 대하여 4% 피크린산용액의 첨가량을 변화시키면서 흡광도변화를 측정한 결과는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 4% 피크린산용액을 0.2mL 이상 넣을 때 흡광도값은 일정하다. 그러므로 4% 피크린산용액의 양을 0.5mL로 정하였다.

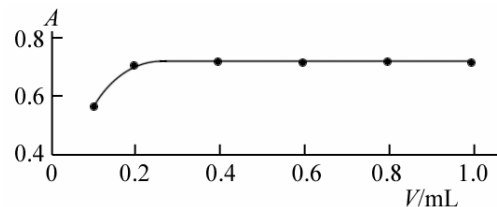


그림 3. 피크린산의 양에 따르는 흡광도의 변화

피크린산시안착화합물형성에 미치는 형성온도와 시간의 영향 각이한 온도에서 시간에 따르는 피크린산시안착화합물의 흡광도변화를 측정한 결과는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 착체형성반응은 70 $^{\circ}$ C에서 5min, 50 $^{\circ}$ C에서 10min, 25 $^{\circ}$ C에서 20min이 지나야 완성된다는것을 알수 있다. 그리고 형성된 착체는 24h까지 안정하였다.

공존이온의 영향 위의 실험방법에 따라

0.5 $\mu\text{g/mL}$ 의 시안이온을 $\pm 5\%$ 의 상대오차를 가지고 측정할 때 방해한계비는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 CN^- 의 정량에 제일 큰 영향을 주는것은 CO_3^{2-} , F^- 이다.

이러한 방해성분이 많이 들어있는 시료에서 CN^- 은 HCN 형태로 증류하여 공존이온의 영향을 제거한 후 분석할수 있다.

검량선 CN^- 으로 검량선을 작성한 결과 0~10 $\mu\text{g/mL}$ 에서 흡광도와 선형관계를 나타내며 회귀

방정식은 $y = 1.726 \cdot 9c + 0.002 \cdot 1$ ($r^2 = 0.999 \cdot 9$)이고 검출한계는 0.02 $\mu\text{g/mL}$ 이다. CN^- 의 농도가 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 일 때 상대표준편차($n=6$)는 5.3%이다.

대상물분석 각이한 장소에서 채취한 여러가지 물시료속의 CN^- 을 정량하기 위하여 깨끗한 물시료는 그대로, 폐수는 증류법으로 공존이온의 영향을 제거한 후 표준첨가법으로 분석하였다.(표 2)

표 1. CN^- 정량에 미치는 몇가지 이온들의 방해한계비

이온	방해한계비
Ni^{2+} , Co^{2+} , HPO_4^{2-}	200
Cd^{2+} , Fe^{2+} , In^{2+} , Cl^-	100
Cu^{2+} , SCN^-	50
CO_3^{2-} , F^-	20

표 2. 몇가지 시료에서 CN^- 의 분석결과

시료	측정값/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	첨가량/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	회수률/%
수도물	검출되지 않음	0.50	99.2
샘물	검출되지 않음	0.50	101.3
폐수-1	15.2 ± 0.2	1.0	99.8
폐수-2	6.2 ± 0.4	1.0	100.2

확립한 방법을 이미 알려진 피리딘-바르비투르산법과 비교하였을 때 정밀도와 정확도에서 차이가 없었다.

맺는 말

시안이온의 피크린산과의 반응을 리용하여 분광광도법으로 미량의 시안이온을 정량하는 방법을 확립하였다.

이 방법으로는 물속에 들어있는 미량의 시안이온을 변동결수 6%이하로 정량할수 있으며 검출한계는 0.02 $\mu\text{g/mL}$ 이다.

참고 문헌

- [1] 김신혁 등; 분석, 1, 10, 주체104(2015).
- [2] M. Drikas et al.; Analyst, 113, 1273, 1988.
- [3] Leo M. L. Nollet; Handbook of Water Analysis, CRC, 367~369, 2000.

주체108(2019)년 1월 5일 원고접수

Spectrophotometric Determination of Trace Cyanic Ion in Water by Picric Acid

Kim Tong Il, Kim Un Sun

We established the method to quantify the trace cyanic ion in water by spectrophotometry using the reaction between cyanic ion and picric acid.

The maximum absorption wavelength of picric acid is 356.4nm and the one of picric acid-cyanide complex is 473nm. The detection limit of cyanic ion is $0.02\mu\text{g/mL}$ and the relative standard deviation($n=6$) is 5.3%.

Key words: cyanic ion, picric acid, spectrophotometry