

염폐법에 의한 카드미움도금액과 아연도금액속의 시안이온의 신속정량

량용만, 김미영

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《금속제품의 질이 높은가 낮은가 하는것은 도금을 잘하는가 못하는가 하는것과 적지 않게 관련되어있습니다.》(《김일성전집》 제87권 556페이지)

지하전동차를 비롯한 습기가 매우 많은 지하에서 리용되는 설비들의 부분품들은 부식을 막기 위하여 카드미움 또는 아연으로 도금한다. 이때 시안도금액을 많이 리용하는데 도금과정에는 시안이온의 농도가 계속 변하여 도금의 질이 떨어지게 된다. 따라서 도금액속의 시안함량을 신속정확히 분석하는것이 매우 중요하게 제기되게 된다.

시안이온분석에는 질산은을 리용하는 포텐쇼메터적정법[2-4]과 화학적정법[1]이 많이 리용되고있지만 복잡한 설비들을 리용하거나 화학량론점을 정확히 결정하기 어려운 결함들이 있다.

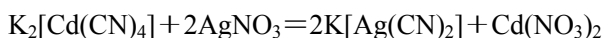
우리는 염폐법을 리용하여 시안화물카드미움도금액과 시안화물아연도금액에서 시안이온을 정확히 정량할수 있는 화학적정법을 확립하였다.

1. 염폐법에 의한 분석법의 원리

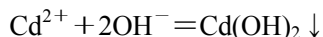
보통 카드미움도금액과 아연도금액속의 유리 및 총시안함량은 AgNO_3 에 의한 적정분석법으로 결정한다.

카드미움도금액에 질은 암모니아수와 알림약으로 0.1mol/L KI용액 5mL를 넣고 0.1mol/L AgNO_3 으로 적정한다. 화학량론점은 파인으로 들어가는 AgNO_3 에 의해 연황색의 AgI 침전물이 생기는것으로 판단한다.

반응방정식은 다음과 같다.



그러나 이 방법에서는 은에 의해 치환되여나오는 Cd^{2+} 이 적정매질의 OH^- 과 반응하여 흰색의 난용성카드미움수산화물이 생긴다.



카드미움수산화물은 비교적 굵은 침전물이지만 AgI 에 의한 화학량론점판단을 매우 어렵게 한다. 결과 적정에서 큰 오차가 생기게 된다.

따라서 우리는 염폐법을 리용하는 새로운 분석법을 제기하였다.

AgI와 $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 의 용해도적은 각각 $8.3 \cdot 10^{-7}$, $4 \cdot 10^{-12}$, $2.2 \cdot 10^{-14}$ 이며 pH 10에서 Ag^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} 과 EDTA의 착화합물안정상수는 각각 7.31, 16.46, 16.26이다. 즉 암모니아완충용액에서 일정한 량의 EDTA를 첨가하고 AgNO_3 으로 적정하면 Cd^{2+} 과 Zn^{2+} 은 안정한 무색의 Cd-EDTA 혹은 Zn-EDTA로 넘어가며 Ag^+ 은 Ag-CN착화합물로 넘어간다. 결국 pH 10의 완충용액에서는 화학량론점을 정확히 판단할수 있다.

2. 방법의 정확성검토

Cd^{2+} 과 Zn^{2+} 이 들어있는 표준도금시료용액에 KCN을 첨가하고 pH 10의 암모니아완충용액에서 일정한 량의 EDTA를 첨가하고 AgNO_3 으로 적정하여 시안량을 결정하였다.(표 1) 이때 표준시료의 조성은 시안이온 100.0mg, Cd^{2+} 50mg, Zn^{2+} 50mg, Al^{3+} 50mg, Cl^- 100mg, CO_3^{2-} 100mg, SO_4^{2-} 200mg이다.

표 1에서 보는바와 같이 표준시료속의 시안이온을 0.2%의 정확도로 정량할수 있다.

표 1. 시안이온정량결과

취한 시안량/mg	찾은 시안량/mg
100.0	100.5, 100.3, 100.2, 99.8, 100.0
평균값	100.2
상대오차/%	0.2

3. 대상물분석

카드미움도금액분석 먼저 총시안량을 결정하고 유리시안량은 카드미움량을 구하고 카드미움과 결합한 시안량을 구한 다음 이 량을 총시안량에서 덜어서 결정하였다.

도금액용액 2mL에 물 50mL, 암모니아완충용액 10mL, 0.1mol/L KI용액 5mL, 0.5mol/L EDTA 5mL를 넣고 0.1mol/L AgNO_3 용액으로 용액이 연한 황색의 흐림이 생길 때까지 적정하였다.

총시안량(g/L)은 다음식으로 계산하였다.

$$C_{\text{KCN}} = (130.23 \cdot C_{\text{적}} \cdot V_{\text{적}}) / V_{\text{시}}$$

여기서 $V_{\text{시}}$ 는 취한 시료의 체적(mL), $C_{\text{적}}$ 과 $V_{\text{적}}$ 은 각각 AgNO_3 적정용액의 농도(mol/L)와 체적(mL), 130.23은 환산계수이다.

카드미움량은 도금액용액 2mL를 물 150mL에 희석하고 포르말린(20~30%) 5mL, 암모니아완충용액 10~15mL를 넣은 다음 ET-00알림약을 넣고 0.05mol/L EDTA용액으로 적정하여 결정하였다. 카드미움량으로부터 카드미움과 결합한 시안량을 계산하여 총시안량에서 덜면 유리시안량이 얻어진다.

새 방법과 포텐쇼메터적정법으로 카드미움도금액속의 총시안량을 결정한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 카드미움도금액속의 총시안량(g/L)

구분	새 방법	포텐쇼메터적정법
실험값	88.3, 84.5, 87.9, 83.6, 86.0	84.2, 87.2, 85.0, 87.5, 84.5
평균값	86.06	85.68
표준편차	2.055	1.555
변동계수/%	2.39	1.82

표 2의 결과로부터 F - 및 t -검정을 진행한 결과 정확도와 정밀도에서 차이가 없다. ($F_0 = 1.75 < F_{0.05}(4, 4) = 6.39$, $t_0 = 0.33 < t_{8, 0.05} = 2.306$)

새 방법으로 카드미움도금액속의 유리시안량을 결정한 결과(표 3) 변동계수 0.11%이하로 분석할수 있다는것을 알수 있다.

아연도금액분석 아연도금액속의 총시안량을 결정한 결과는 표 4와 같다.

표 3. 카드미움도금액속의 유리시안량

구분	유리시안량/(g · L ⁻¹)
실험값	45.21, 45.16, 45.19, 45.23, 45.29
평균값	45.22
표준편차	0.049
변동계수/%	0.11

표 4. 아연도금액시료속의 총시안정량결과(g/L)

구분	새 방법	포텐쇼메터적정법
실험값	90.1, 94.7, 90.0, 94.2, 91.2	90.5, 90.8, 94.5, 92.2, 90.8
평균값	92.04	91.76
표준편차	2.257	1.668
변동계수/%	2.45	1.818

표 5. 아연도금액속의 유리시안정량결과

구분	유리시안량/(g · L ⁻¹)
실험값	34.45, 34.41, 34.49, 34.43, 34.50
평균값	34.46
표준편차	0.038
변동계수/%	0.11

표 4의 결과를 F - 및 t -검정한 결과 $F_0 = 2.10 < F_{0.05}(4, 4) = 6.39$, $t_0 = 0.205 < t_{8, 0.05} = 2.036$ 으로서 정확도와 정밀도에서 차이가 없었다.

새 방법으로 아연도금액속의 유리시안량을 결정한 결과는 표 5와 같다.

표 5에서 보는바와 같이 아연도금액속의 유리시안량을 변동계수 0.11%이하로 분석할 수 있다.

맺 는 말

염폐법을 리용하여 카드미움과 아연도금액에서 카드미움이나 아연이온의 영향을 전혀 받지 않고 시안이온을 정확히 정량할수 있는 새로운 화학적정법을 확립하였다. 이 방법으로는 유리시안량과 총시안량을 각각 변동계수 0.11, 2.45%이하로 결정할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 송정구 등; 분석화학, 김일성종합대학출판사, 176~184, 주체103(2014).
- [2] 량용만; 분석, 4, 35, 주체103(2014).
- [3] L. M. L. Nollet; Handbook of Water Analysis, Marcel Dekker, 126~156, 2002.
- [4] K. N. Mikhelson; Ion-Selective Electrodes, Springer, 154~156, 2013.

주체105(2016)년 7월 5일 원고접수

Rapid Determination of Cyanide in the Electroplating Solutions of Cadmium and Zinc by Masking

Ryang Yong Man, Kim Mi Yong

We established the new chemical titrimetry for the determination of cyanide by masking of cadmium and zinc ions in the electroplating solutions of cadmium and zinc. By this method, we can determine the amount of free cyanide and total cyanide below 0.11, 2.45% of coefficient of variation.

Key words: masking, cyanide, electroplating solution, Cd, Zn