

碩 士 學 位 論 文

水中의 微量 塩化物이온의 比色定量法에  
대하여

Spectrophotometric Determination of Micro-  
chloride in Water.



濟州大學校大學院

食 品 工 學 科

張 德 相

1984年 12月 日

認 准 書

碩 士 學 位 論 文

水中的 微量 鹽化物이온의 比色定量法에 대하여  
Spectrophotometric Determination of Micro-chloride in Water.

指導教授 朴 吉 淳

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함.

1984年 12月 日  
제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

濟 州 大 學 校 大 學 院

食 品 工 學 科

張 德 相

위 工學碩士學位 論文을 認准함.

1984年 12月 日

委 員 長 : \_\_\_\_\_

委 員 : \_\_\_\_\_

委 員 : \_\_\_\_\_

# 目 次

Summary .....	2
I. 緒 論 .....	3
II. 研 究 史 .....	7
III. 試藥 및 裝置 .....	12
1. 試 藥 .....	12
2. 裝 置 .....	12
IV. 結果 및 考察 .....	13
1. 定量方法 .....	13
2. 吸收曲線 .....	13
3. 黃酸 제 2 철암모늄 溶液에 對한 空酸 濃度の 影響 .....	14
4. 티오시안산제 2 水銀의 添加에 따른 影響 .....	16
5. 界面活性劑의 添加에 따른 影響 .....	18
6. Acetone 등의 添加에 따른 影響 .....	20
7. Triton X-100 과 Acetone 의 同時 添加에 따른 影響 .....	21
8. 呈色の 安定性の 檢査 .....	25
8-1. 放置時間에 따른 影響 .....	25
8-2. 溫度の 變化에 따른 影響 .....	25
8-3. 共存이온의 影響 .....	27
摘 要 .....	29
參 考 文 獻 .....	31

## Summary

Since conventional Usumi's method which is presently being used is not in accordance with Lambert-Beer's law and sensitivity is decreased under the range of  $15\text{mg}/\ell$  in chloride ion concentrate and affected by diverse ions and temperature, it is rather desirable to design a new method in determining the amount of micro-chloride in water.

Hence, a simple and accurate spectrophotometric method for micro-chloride determination was developed using Triton X-100 and acetone as a nonionic surfactant and colorogenic agent respectively.

The procedure is as follow. Sample which contains less than  $20\text{mg}/\ell$  of chloride ion is placed in a flask with stopper. Add  $2\text{ml}$  of 0.3% mercuric thiocyanate,  $4\text{ml}$  of 6% ferric ammonium sulfate,  $1\text{ml}$  of Triton X-100, and  $8\text{ml}$  of acetone. Stand still for approximately 10 minutes and the absorbance is determined at the wavelength of 460 nm against the reagent blank.

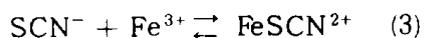
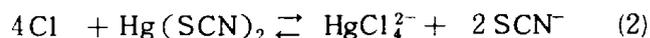
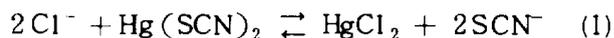
This method is in accordance with Lambert-Beer's law in the range of 0 to  $13\text{mg}/\ell$  in chloride ion concentrate and no interference is detected by fluorine, nitrate, nitrite and thiosulfate. It does not affected by standing time. Although the sensitivity is decreased by temperature increase, it is rather accurate at the range of  $15-22^{\circ}\text{C}$

Therefore, it could be said that this proposed method is simple, time saving and accurate for the determination of micro-chloride in water.

## I. 緒 論

빗물이나 河川 같은 天然水 中에 微量 存在할 뿐만 아니라 下水, 糞尿, 工場排水 中에도 多量 存在하는 鹽化物이온을 迅速하고 正確하게 定量한다는 것은 風送鹽 量의 分析이나 酸性水의 起源과 性格의 파악 및 人爲的 汚染의 判定 등을(半谷, 1960) 위하여 各 方面에서 要望되고 있으므로 鹽化物이온의 定量方法에 關하여 많은 研究가 이루어져 왔다.

現在까지 河川水 및 下水 등의 鹽化物이온 定量에 널리 使用되고 있는 內海(1952)의 티오시안산-철(III) 錯이온 生成을 利用하는 方法은 定量範圍가  $0.2 \sim 20 \text{ mg/l}$  정도로서, 우리나라 河川水의 平均濃度인  $20 \sim 30 \text{ mg/l}$  範圍 정도의(李, 1970; 崔, 1972; 李와 黃, 1972; 元과 梁, 1976; 孫, 1982) 鹽化物이온을 定量하는 데 널리 利用되고 있으나, 이 方法은 그림 1에서 보는바와 같이 검량선이 Lambert-Beer의 法則에 適用되지 않아 鹽化物이온 濃도와 吸光度 사이에는 定比例의 關係가 成立되지 않기 때문에 水中의 微量 鹽化物이온 濃도를 正確하게 定量하기 어렵다. 이 方法의 原理는 鹽化物이온이 티오시안산수은(II)과 反應하여 티오시안산 이온을 遊離하고, 이때 철(III)이온이 共存하면 철(III)-티오시안산 錯體를 形成하게 되는데 이것을 定量하여 염화물이온 濃도를 測定하는 것이다. 이를 反應식으로 표시하면 다음과 같다.



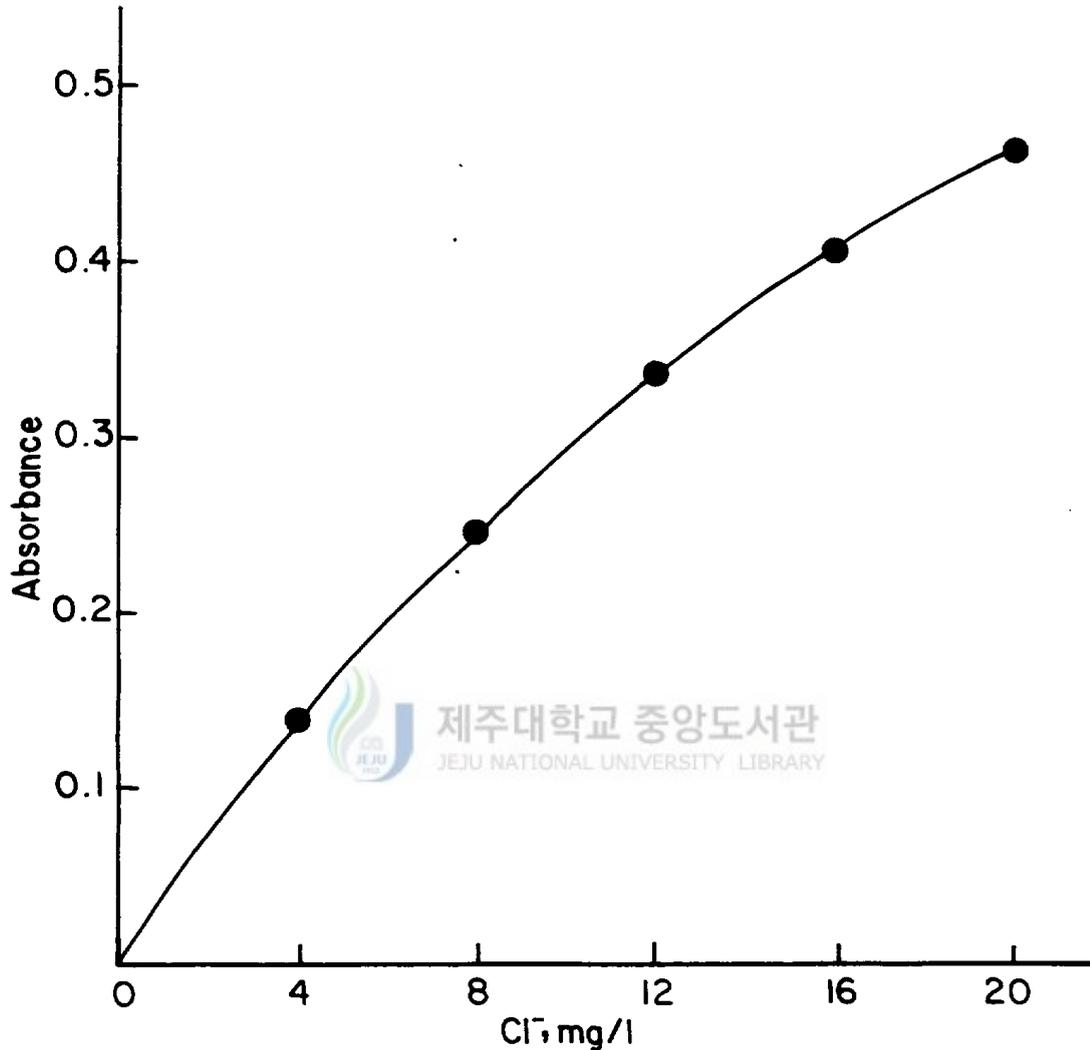


Fig. 1. Calibration curve by Usumi's method

염화물이온 濃도가 낮은 경우는 (1)식의 反應에 依해 티오시안산 이온을 生成하고, 염화물이온 濃도가 높을 경우에는 (2)식의 反應도 同時에 일어나 檢量線이 曲線을 이룬다. 그리고 티오시안산 이온과 철(III)이온과의 反應時 靑色은 酸의 종류와 濃도의 영향을 받고 티오시안산 이온의 濃도와 철(III) 이온의 濃도가 높아짐에 따라 靑色도 增加하며 (內海, 1952 ; 友成, 1962 ;

大倉, 1963; 松尾等, 1966), 티오시아산과 철(III)이 反應하여 錯體를 形成하는데는 황산, 과염소산, 염산 및 할로젠화물 등이 錯體 形成 反應을 妨害하고(內海, 1952; 大倉, 1963) 放置時間, 光線, 溫도의 影響도 받는다(內海, 1952; 松尾等, 1966). 또한  $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$ 는 不安定하여 급격히 退色하므로 發色 安定劑로서 Acetone, 과황산암모늄 등을 使用하고 있는데(Nakayama, 1960; 新海, 1950), Acetone은 増色劑로서 効果도 있다고 한다(元과 朴, 1973).

最近에 利用되고 있는 polyethylene glycol 및 그 誘導體들은 非이온性 界面活性劑로서 分析化學 등에 널리 응용되고 있는데, 이들은 錯體를 可溶化하여 吸光度를 増加시키며, 특히 錯體를 非이온性 界面活性劑인 Alkyl-aryl-polyethylene-glycol,  $C_8H_{17}C_6H_4O(EO)_nH$  (Triton X-100)으로 可溶化시켜 얻은 溶液의 呈色은 安定하다(Hayashi, 1977; Hayashi 등, 1978). Triton X-100의 添加로 吸光度가 현저히 増加한다는 사실을 利用하여 니켈의 定量(石井와 渡邊, 1977; Watanabe and Matsunage, 1976; Watanabe and Miura, 1976), osmium의 定量(林謙等, 1975), 철의 定量(Hayashi 등, 1972), 銅의 定量(Watanabe and Miura, 1977), 마그네슘의 定量(Watanabe and Tanaka, 1977), 아연의 定量(Okawa, 1984) 등에 利用하였으며 Triton X-100을 抽出試藥으로 使用하여 아연, 수은, 납, 카드뮴 등을 定量(鈴木, 1982)하였고, 또한 니켈을 抽出 定量한 報告(石井等, 1977)도 있다. 철(III)-티오시아산 錯體에 대한 Triton X-100의 添加는 呈色の 安定化, 感도의 향상, 共存鹽의 妨害를 감소시키는데 効果가 있다고 報告하였다(Hayashi 등, 1978). 이와 같은 점들을 고려하여 티오시아산 제 2 수은과 Acetone 및 界面活性劑 등의 添加에 따른 吸

光度の 變化와 呈色の 安定性 등을 검토하여 水中에 存在하고 있는 微量 鹽化物이온을 從來의 方法보다 간편하고 正確히 定量할 수 있는 定量法을 제안하고자 한다.

## II. 研 究 史

鹽化物이온을 定量하는 古典的인 方法은 Mohr 法에 의한 銀滴定法과 그 改良法들이 一般的으로 使用되어 왔지만, 鹽化物이온 濃도가  $10 \text{ mg/l}$  以下 含有된 試料에 적용하는 경우, 滴定終點이 선명치 못해 滴定誤差를 유발하고 pH 影響과 妨害 이온들의 影響을 많이 받으며, 티오시안산 칼륨 또는 티오시안산 암모늄으로 銀이온을 逆滴定하는 Volhard 法은 強酸性 溶液에서 할로젠 화물을 定量할 수 있으나 終點에서 티오시안산 - 철(III)이 鹽化銀의 妨害를 받아 消滅되기 때문에 滴定終點이 不確實하여 (Kolthoff 등, 1969) Swift 등 (1950)은 指示藥으로 使用되는 철(III) 이온의 量을 增加시켜 Volhard 法을 改良하였다.

北野 (1955)는 질산칼륨 포화용액 중에 存在하는 微量 鹽化物이온을 定量하는데 알콜을 加하여 析出된 침전을 여과시킨 다음, 여액을 Mohr 法으로 定量하는 方法을 보고 하였으며, 長澤과 本島 (1964)는 工場排水中の 鹽化物이온을 酸性에서 通氣, 揮散시켜 티오황산나트륨 溶液에 흡수시킨 다음 요오드 滴定法으로 착색물질, 침전물질 및 산화성 物質의 影響없이 鹽化物이온을 定量하였으나 操作이 복잡하고 分析 時間이 오래 걸리는 缺點이 있다고 하였다.

또한 Behereed 는 처음으로 질산 제 1 수은을 使用하여 염화물, 브롬화물 및 요오드화물을 電位差滴定法으로 定量하였고 (Kolthoff 등, 1969), 堀雅와 小林 (1983)는 鹽化銀 電極과 환원제로서 과산화수소를 使用하여 염화물이온과 차아염소산이온을  $200 \mu\text{g/ml}$ 의 範圍에서 逐次定量하였다.

Tomiyama 와 Hosokawa (1950)는 鹽化銀이 太陽光線에 예민함을 利用하여 電燈을 光源으로 한 比濁定量法을 보고 하였는데, 이 方法은 定量範圍가 0.3 ~ 20 mg/l 이나, 높은 농도에서는 鹽化銀이 迅速히 응고하므로 誤差가 커지는 결점이 있다고 하였다.

Takahisa 등(1984)은 鹽化銀이 flow cell 을 통과할 때의 濁度を 測定하여 鹽化物이온을 定量하는 flow injection 濁度 分析法을 보고하여 0~14 mg/l 範圍의 鹽化物이온을 定量하였으나 鈣소이온과 탄산이온 등이 定量을 妨害하므로 이들 이온을 除去하는 裝置가 必要하고, 염화물의 濁度は 溫度的 變化에 따라 再現성이 나빠지는 결점이 있다고 하였다.

Clarke(1950)의 Diphenyl Carbazone 과 Bromphenolblue 混合指示藥을 使用하여 弱酸性 溶液에서 鹽化物을 定量하는 窒酸水銀 滴定法과 比色法은 定量範圍가 각각 0~5,000 mg/l, 2~18 mg/l 정도이고 終點이 鮮明하나 중금속 이온의 影響을 받고 착색용액의 安定성이 나쁘다고 하였다.

Domask(1952)는 Diphenylcarbazone, Bromphenol blue 및 Xylene Cyanol FF 혼합 지시약을 使用하여 보다 넓은 pH 範圍에서 염화물이온을 定量하였다.

友成(1961)는 질산수은(II)-Diphenylcarbazone 錯體를 벤젠으로 抽出하는 吸光光度定量法을 報告하여 0.01 ~ 0.2 mg/l 範圍의 微量 鹽化物이온에 대해서는 感도가 좋지만 水銀이온과 反應하는 브롬이온, 요오드이온, 티오시안산이온, 티오황산이온 및 黃化物이온 등이 微量 共存하더라도 定量的 妨害를 받고, 또한 檢量線이 曲線을 이루며 溫度的 影響 및 光線에 의하여 退色하는 短點이 있다고 하였다. 그래서 內海와 奧谷(1964)는 질산수은과 브

브롬화칼륨 혼합시약을 사용하여 벤젠으로 추출하므로써 着色溶液의 安定性を 높였다. 이 방법은 定量範圍가  $0.1 \sim 1.0 \text{ mg/l}$ 이며, 迅速, 正確한 定量이 가능하나 適用되는 濃도범위가 좁다.

Gordon(1952)의 Conway 擴散作用을 利用한 Colorimetric Microdiffusion 定量法은 과망간산칼륨으로 有機物을 除去함으로써 生物體 中の  $1 \sim 10 \text{ mg/l}$  範圍의 염화물이온을 산과 알카리 영역에서 각각 定量할 수 있다.

內海(1952)의 티오시안산-철(III) 錯이온의 生成에 의한 比色定量法은 定量範圍가  $0.2 \sim 20 \text{ mg/l}$ 이나 檢量線이 직선이 되지 못하고, Lambert-Beer의 法則에 적용이 되더라도 試藥의 量이 많아 전체용적이 增加하기 때문에 鹽化物이온 濃도가  $15 \text{ mg/l}$  以下에서는 感도가 악화되며 할로젠화물이온, 티오황산이온 및 아질산이온 등이 定量을 妨害한다.

友成(1962. a, b)는 이 方法을 改良하여 과염소산철 溶液과 티오시안산 錯體 形成을 利用한 定量範圍가  $0.1 \sim 15 \text{ mg/l}$  정도인 比較的 感도가 좋은 方法을 보고하였고, 多量 브롬화물 中の 염화물이온을 과망간산칼륨으로 브롬화물을 제거한 다음  $0.1 \sim 0.5 \text{ mg/l}$  範圍의 염화물이온을 定量하였으나(友成, 1962. b), 이들 方法은 溫度와 할로젠화물이온, 티오황산이온 및 아질산이온이 定量을 妨害하며 檢量線은 直線이 되지 않는 결점이 있다.

檜崎와 藤原(1962)는 티오시안산-철(III) 錯이온의 生成에 의한 比色法(內海, 1952)을 응용하여 폴리에틸렌을 Xylene에 溶解시키고 염화물이온을 分離시켜 폴리에틸렌 中の 염화물이온을 定量하였으나 pellet 狀 試料는 抽

출이 곤란하다고 하였다.

酸性 및 암모니아 알칼리성 영역에서 鹽化銀을 Diethyldithiocabamate 酸銅-벤젠溶液을 使用하여 銀과 銅을 置換 抽出하여 鹽化物이온을 定量하는 服部와 黑羽(1964)의 方法은 定量範圍가  $1.0 \sim 40 \mu\text{g}/\ell$  이나 수은(II), 銀, 요오드 및 브롬의 影響을 받고 服部등(1964)의 吸光光度法은 定量範圍가  $1 \text{mg}/\ell$  정도이나 구리와 철 등이 定量을 妨害한다고 하였다.

野村과 小松(1969)는 염화물, 브롬화물, 요오드화물이온이 Methylthymol Blue - 수은(II) 錯體와 反應하여 각 이온이 서로 다른 化合物을 生成하는 것을 利用하여 염화물, 브롬화물 및 요오드화물이온을 定量하였으나 pH 變化에 따라 誤差가 생긴다고 하였다.

Sichere 등(1978)은 X-ray 螢光分析法으로 브롬과 염화물이온을 定量하였으나 이 方法은  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  등이 定量을 妨害한다고 하였다. Mor 등(1978)은 염화물이온과  $\text{AgIO}_3$ 의 置換反應을 利用하여  $\mu\text{g}/\text{ml}$  정도의 範圍에서 구리와 철의 影響이 없이 boiler 水中의 염화물이온을 分光光度法으로 定量하였으나 溫度的 增加와 함께 감도가 減少하는 결점이 있다고 하였다.

Slanina 등(1980)은 질산철(III)과 티오시안산 水銀(II)을 使用하여 Computer controlled multichannel continous - flow analysis system 을 利用하여 빗물 中の  $0.2 \sim 20 \text{mg}/\ell$  範圍의 鹽化物이온을 分光光度定量하는 方法을 보고 하였는데, 이 方法은 감도가 높고 分析이 신속하나 Lambert-Beer 의 法則이 適用되지 않기 때문에 3% 정도의 分析 誤差를 나타낸다.

Smith(1983)는 황산과 수산화나트륨 中에 있는  $\text{mg}/\ell$  範圍의 鹽化物이온

을 ion chromatography 를 利用하여 定量하였고 Suzuki 와 Imai (1983) 는 Azo 色素 生成反應을 利用하여 大氣中の 가스狀 鹽化物이온을  $1 \mu\text{g}/\text{ml}$  정도 의 範圍에서 比色定量하였다.

### Ⅲ. 試 藥 및 裝 置

#### 1. 試 藥

鹽化物이온 標準溶液 : 특급 염화칼륨을 110℃에서 약 2時間 건조한 후 데이게이타 中에서 放冷시킨 다음, 2.103 g을 正確히 달아 물에 溶解시켜 正確하게 1 l로 하였다 ( $\text{Cl}^-$ , 1,000 mg/l).

티오시안산 제 2 水銀溶液 : 특급 티오시안산 제 2 수은 0.3 g을 특급 에칠알콜 및 메칠알콜 100 ml에 각각 용해시킨 것을 使用하였다.

황산제 2 철암모늄溶液 : 특급 황산제 2 철암모늄 6 g을 6 N 窒酸 100 ml에 溶解시켜 使用하였다.

6 N 질산 : 특급 濃窒酸 90 ml를 110 ml의 물에 희석하여 使用하였다.

Triton X-100 溶液 : Triton X-100 (和光純藥製)을 그대로 使用하였다.

Acetone : 특급을 그대로 使用하였다.

#### 2. 裝 置

分光光度計 : 吸光度 測定에는 Spectronic 20, 흡수 곡선의 作成에는 Shimadzu, UV-100-01을 使用하였다.

## IV. 結果 및 考察

### 1. 定 量 方 法

뚜껑달린 삼각플라스크에 염화몰이온  $13\text{ mg}/\ell$  이하의 試料水  $10\text{ ml}$ 를 취하고 0.3% 티오시안산 제 2 수은溶液  $2\text{ ml}$ 와 6% 황산제 2 철암모늄 溶液  $4\text{ ml}$ , Trion X-100  $1\text{ ml}$ 와 Acetone  $8\text{ ml}$ 를 正確히 加하여 잘 흔들어 混合시킨 다음 10분 後에  $10\text{ mm}$ 셀을 使用하여 Blank 對照로  $460\sim 480\text{ nm}$ 에서 吸光度를 測定하고 檢量線을 作成한다. 本 方法은 시약첨가 順序가 바뀌더라도 物色에는 아무런 影響이 없었다.



### 2. 吸 收 曲 線

염화몰이온  $12\text{ mg}/\ell$ 의 試料溶液  $10\text{ ml}$ 와 물  $10\text{ ml}$ 를 각각 뚜껑달린 삼각플라스크에 취하고, 0.3% 티오시안산 제 2 수은溶液  $2\text{ ml}$ , 6% 황산제 2 철암모늄溶液  $4\text{ ml}$ , TritonX-100  $1\text{ ml}$  및 Acetone  $8\text{ ml}$ 를 正確히 加하고 잘 混合한 후 10분간 放置시킨 다음  $10\text{ mm}$  셀을 使用하여 물을 對照로 한 스펙트로그램은 그림 2와 같다. 최대 吸收帶는  $460\sim 480\text{ nm}$ 에서 나타나지만 本 實驗에서는  $460\text{ nm}$ 에서 吸光度를 測定하였다.

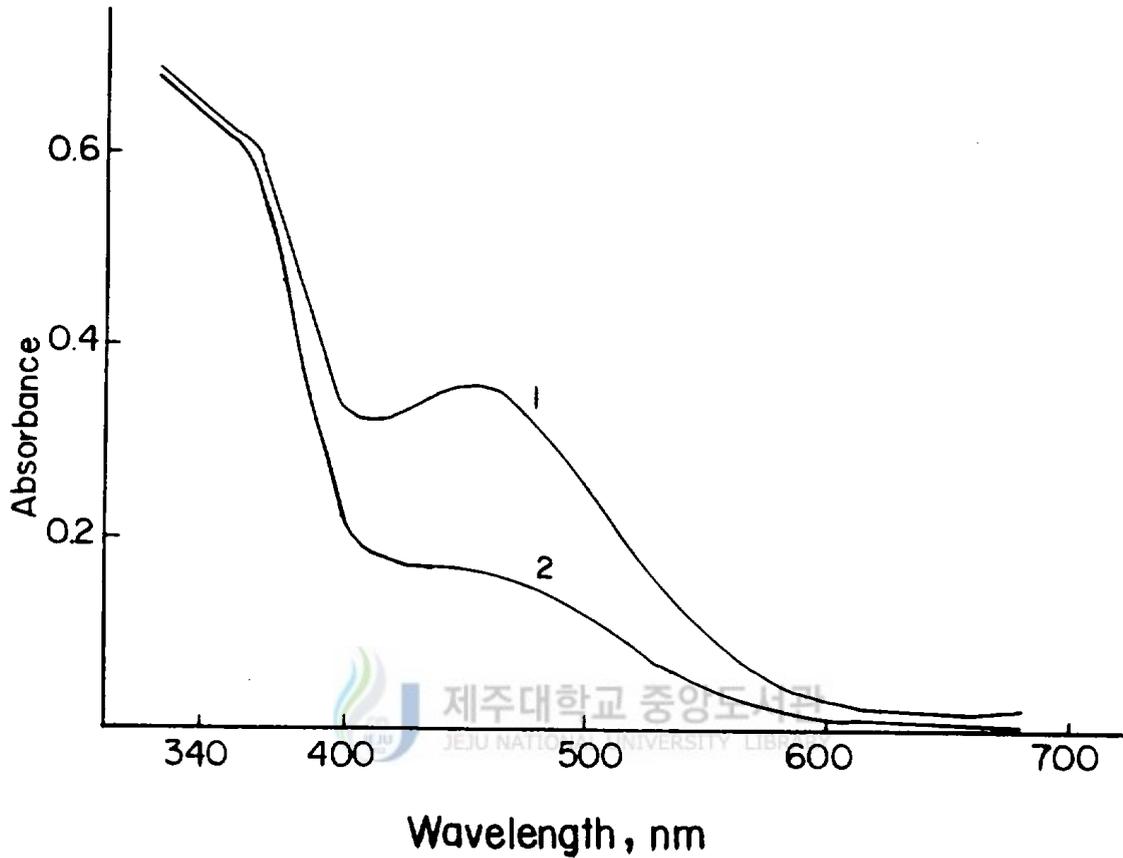


Fig. 2. Absorption spectra.  
 1: Cl<sup>-</sup>, 12 mg/l 2: Cl<sup>-</sup>, 0 mg/l (Blank)

### 3. 황산제 2 철암모늄 용액에 대한 窒酸濃度の 影響

황산제 2 철암모늄 용액은 中性에서 加水分解를 일으키기 때문에 酸性溶液 中에 保存하여야 하며(松尾等, 1966), 鐵의 定量에 이용되는 철(III) - 티오시안산 錯體는 強酸性에서 安定하게 發色된다(Tajima 와 Kurobe, 1960) 고 하였다.

Hayashi(1978)는 철(III) - 티오시안산 錯體形成은 酸의 종류와 濃度の 影響을 받으나, TritonX-100 을 添加하면 酸의 종류에 따라 吸光度에 미치는

影響은 없다고 보고하였다. 內海(1952)는 鹽化物 定量에 利用되는 철(III)-티오시안산 錯體形成에는 질산이 가장 적당하다고 하였다. 그래서 試料水에 여러가지 濃度の 질산에 溶解시킨 황산제 2 철암모늄溶液 4 ml와 티오시안산 제 2 수은溶液 2 ml, TritonX-100 1 ml 및 Acetone 8 ml를 加한 다음 吸光度를 측정한 結果는 그림 3 과 같은데 질산의 濃도가 낮으면 吸光度가 낮고 질산 濃도가 5~7N 범위내에서 吸光度가 높을 뿐만 아니라 Blank 값도 낮으므로 本 實驗에서는 황산제 2 철암모늄을 6 N 窒酸溶液에 溶解시켜 使用하였다.

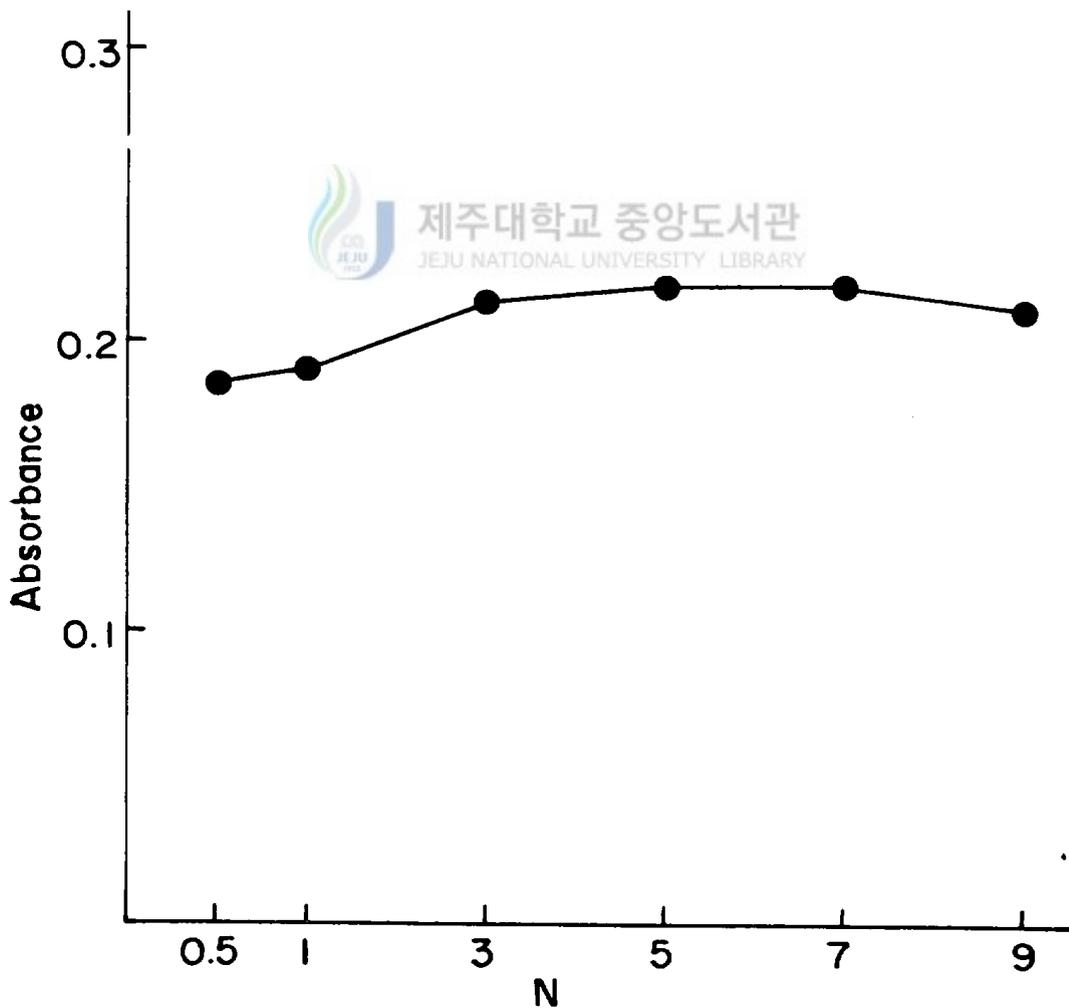


Fig. 3. Effect of HNO<sub>3</sub> Concentration on 6% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Solution

#### 4. 티오시아산 제 2 수은 용액의 첨가에 따른 영향

內海(1952)의 방법은 티오시아산 제 2 수은을 에칠알콜에 용해시켜 사용하나, 메칠알콜이 티오시아산 제 2 수은의 용해도를 상승시키고 발색도 안정하다고 하므로(友成, 1962) 에칠알콜에 용해시킨 0.3% 티오시아산 제 2 수은 용액과 메칠알콜에 용해시킨 0.3% 티오시아산 제 2 수은 용액을 사용하여 티오시아산 제 2 수은 용액의 첨가량에 따른 흡광도의 변화를 그림 4에 나

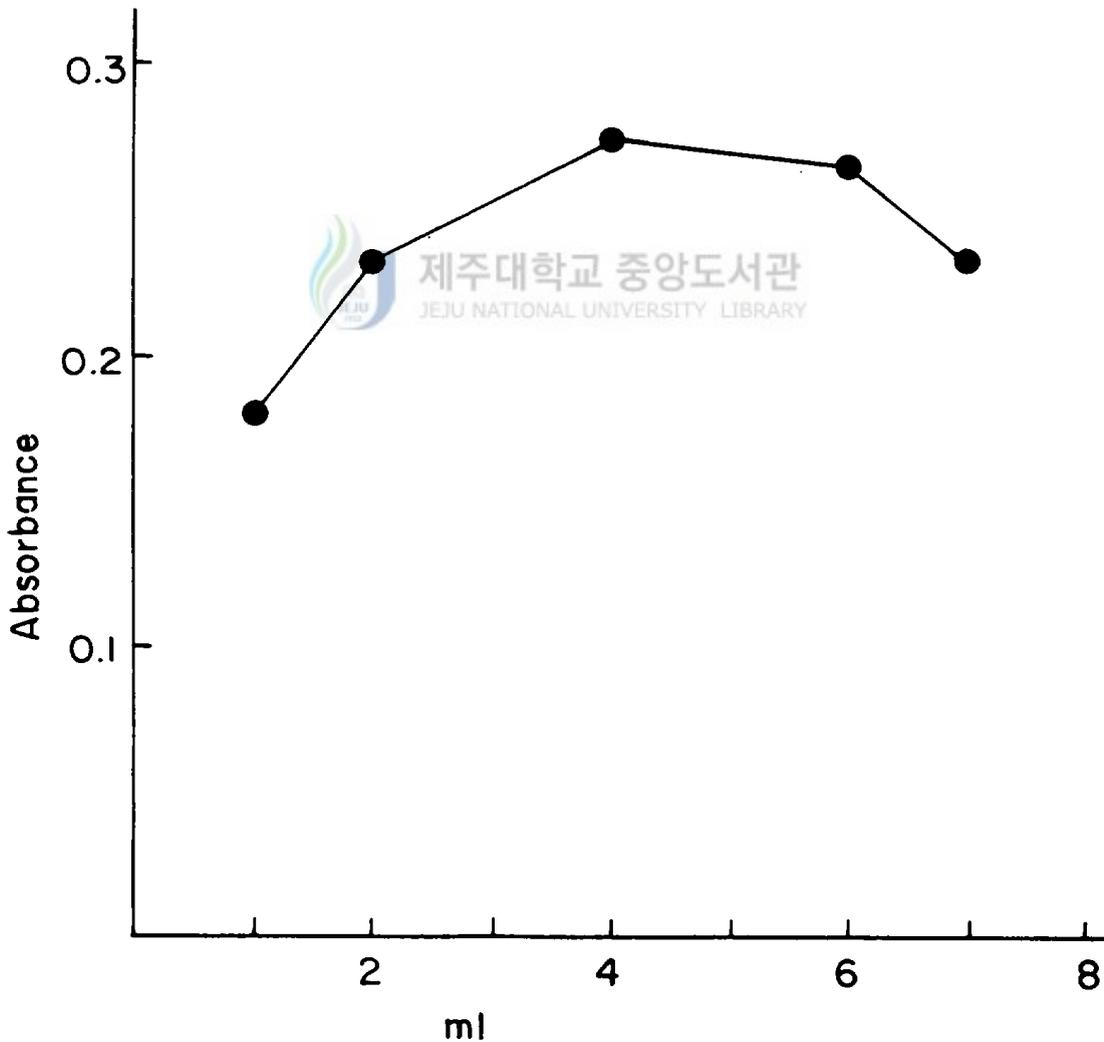


Fig. 4. Effect of addition of 0.3%  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  solution on absorbance

타내었다. 염화물이온  $12\text{ mg/l}$ 에 대하여 6% 황산제 2 철암모늄 용액의 添加量을  $4\text{ ml}$ 로 정하고 0.3% 티오시안산 제 2 수은용액의 添加量을 增加시키면 吸光度도 점점 增加하는 데 티오시안산 제 2 수은용액을  $4\text{ ml}$  添加하였을 때 最大 吸光度를 나타내나 그 以上 添加시키면 吸光度가 減少하였다.

위의 結果에 따라 메칠알콜과 에칠알콜에 溶解시킨 0.3% 티오시안산 제 2 수은용액을 각각  $4\text{ ml}$ 씩 加하여 發色시킨 후 吸光度를 測定하여 얻어지는 檢量線은 그림 5와 같다. 티오시안산 제 2 수은용액을 메칠알콜에 溶解시

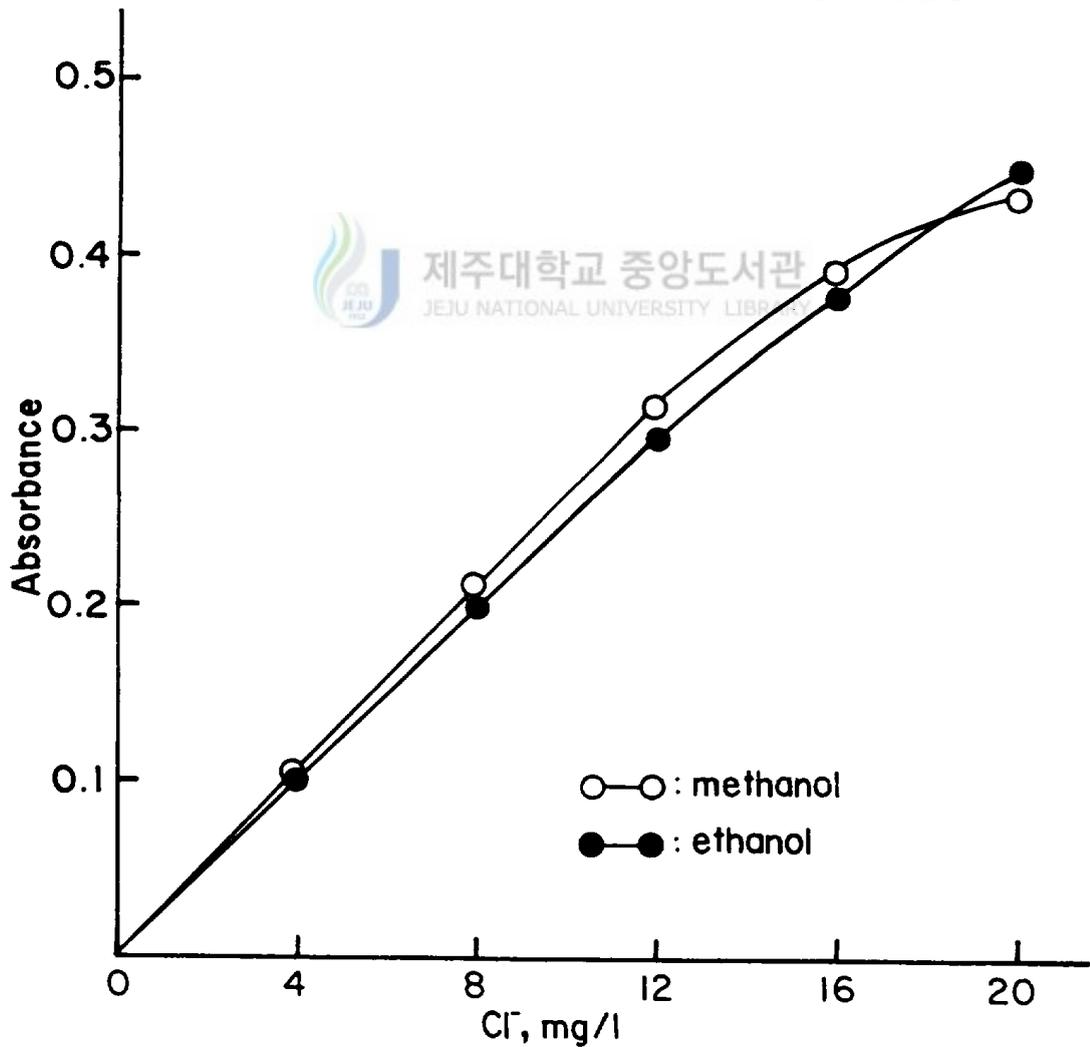


Fig. 5. Calibration curve

Add:  $0.3\% \text{ Hg(SCN)}_2$   $4\text{ ml}$ ,  $6\% (\text{NH}_4)_2 \text{ Fe (SO}_4)_2$   $4\text{ ml}$

켰을 때의 吸光度가 대체로 높으며 염화물이온 濃도가 약  $10\text{ mg/l}$ 까지는 Lambert-Beer의 法則이 適用되고 그 以上の 濃度에서는 適用이 되지 않았다.

## 5. 界面活性劑의 添加에 따른 影響

最近에 널리 利用되고 있는 非이온성 界面活性劑들은 錯體를 可溶化하여 吸光度를 增加시키며 溶液의 呈色도 安定하게 한다. 따라서 重合度 500인 10% 폴리비닐알콜 水溶液과 TritonX-100의 添加에 따른 吸光度의 變化를 檢査하여 그림 6에 나타내었다. 폴리비닐알콜 溶液의 添加는 吸光度에 影響이 없으나, TritonX-100의 添加는 發色된 溶液을 暗게하여 吸光度가 낮아지고 添加量을 增加시키면 吸光度가 다소 높아지지만 그다지 큰 影響은 없었다. 그러나 TritonX-100을  $5\text{ ml}$  以上 添加시키면 完全히 溶解되지 않을 뿐만 아니라 10분 以上 放置 시키더라도 거품이 가라앉지 않아 吸光度 測定이 어려웠고 Triton X-100을  $1\sim 5\text{ ml}$  添加 시키더라도 吸光度에 큰 差異가 없었다. 또한 發色된 溶液을 14時間 後에 測定하여 呈色の 安定性을 檢査했을 때 TritonX-100의 添加量이 많을수록 吸光度가 다소 減少하므로 本 實驗에서는 Triton X-100의 添加量을  $1\text{ ml}$ 로 하였다.

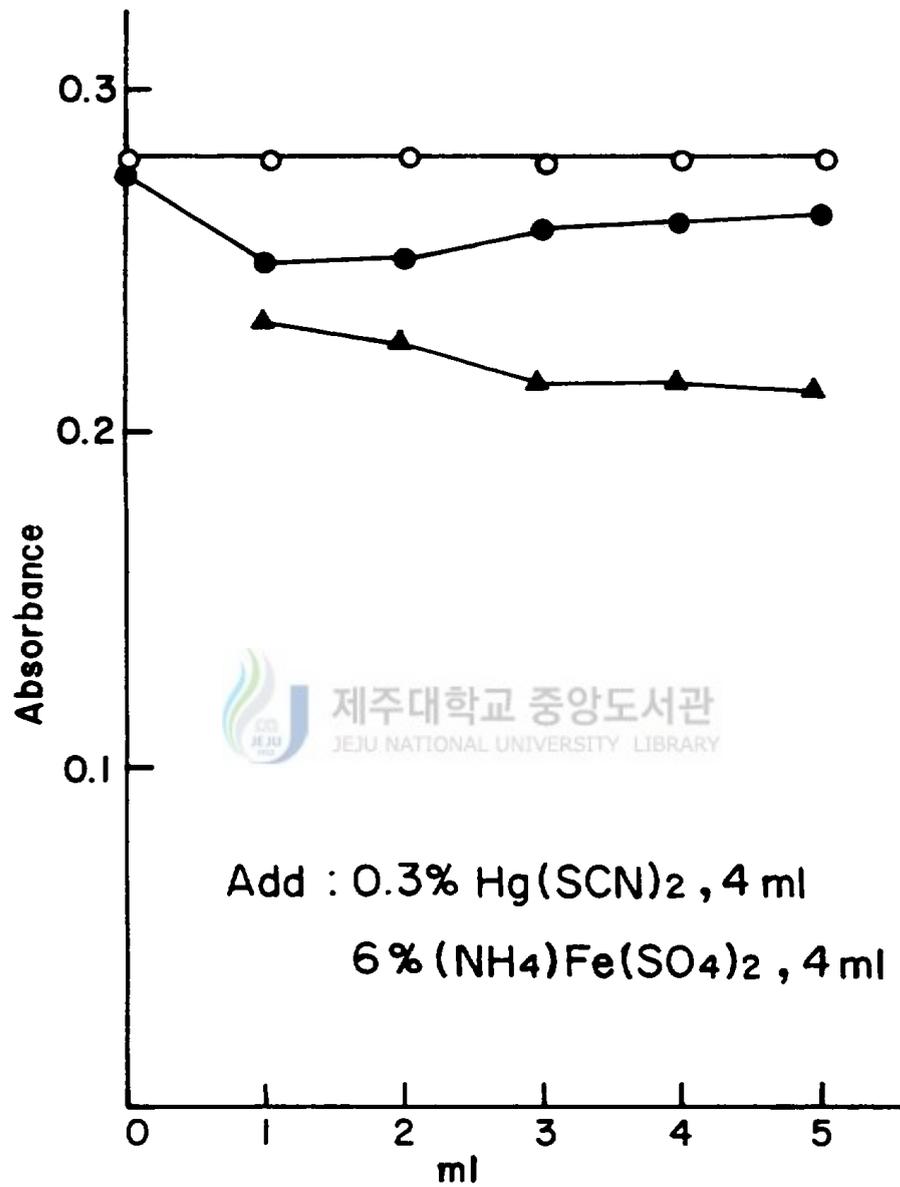


Fig. 6. Effect of addition of Triton X-100 and Polyvinyl alcohol on absorbance.

O : Polyvinyl alcohol      ● : Triton X-100  
    ▲ : After of 14 hour on  
    Triton X-100

## 6. Acetone 등의 添加에 따른 影響

發色 安定劑로서 效果가 있는 과황산암모늄과 Acetone(Nakayama, 1960), 増色劑로서 Acetone (元과 朴, 1973)과 여러 용매의 添加에 따른 影響과 암모니아나 미량 금속이온을 除去하며 可逆 脫水 作用 및 이온교환능력을 가진 zeolite 溶液(吳와 申, 1978; 吳, 1979)의 添加에 따른 影響을 檢査 하였다.

과황산암모늄의 添加는 本 實驗에서는 發色 安定劑로서 效果가 없었고 10% 이소아밀알콜, 톨루엔, 벤젠 등의 添加는 아주 급격한 吸光度의 增加가 일어남과 동시에 급격한 退色 현상을 나타내었으며 0.5N 질산용액에 溶解시킨 zeolite 溶液은 blank 값이 아주 높았다. 염화물이온  $12\text{ mg}/\ell$ 에 대하여 0.3% 티오시안산 제 2 수은溶液 4 ml와 6% 황산제 2 철암모늄 溶液 4 ml를 添加시킨 溶液에 대한 Acetone의 添加에 따른 影響을 그림 7에 나타내었다. Acetone의 添加는 吸光度의 큰 變化는 없지만 Acetone 6 ml 添加時 吸光度가 약간 높았고 8 ml 이상을 添加하면 溶液이 현탁되어 吸光度의 測定이 곤란하였다.

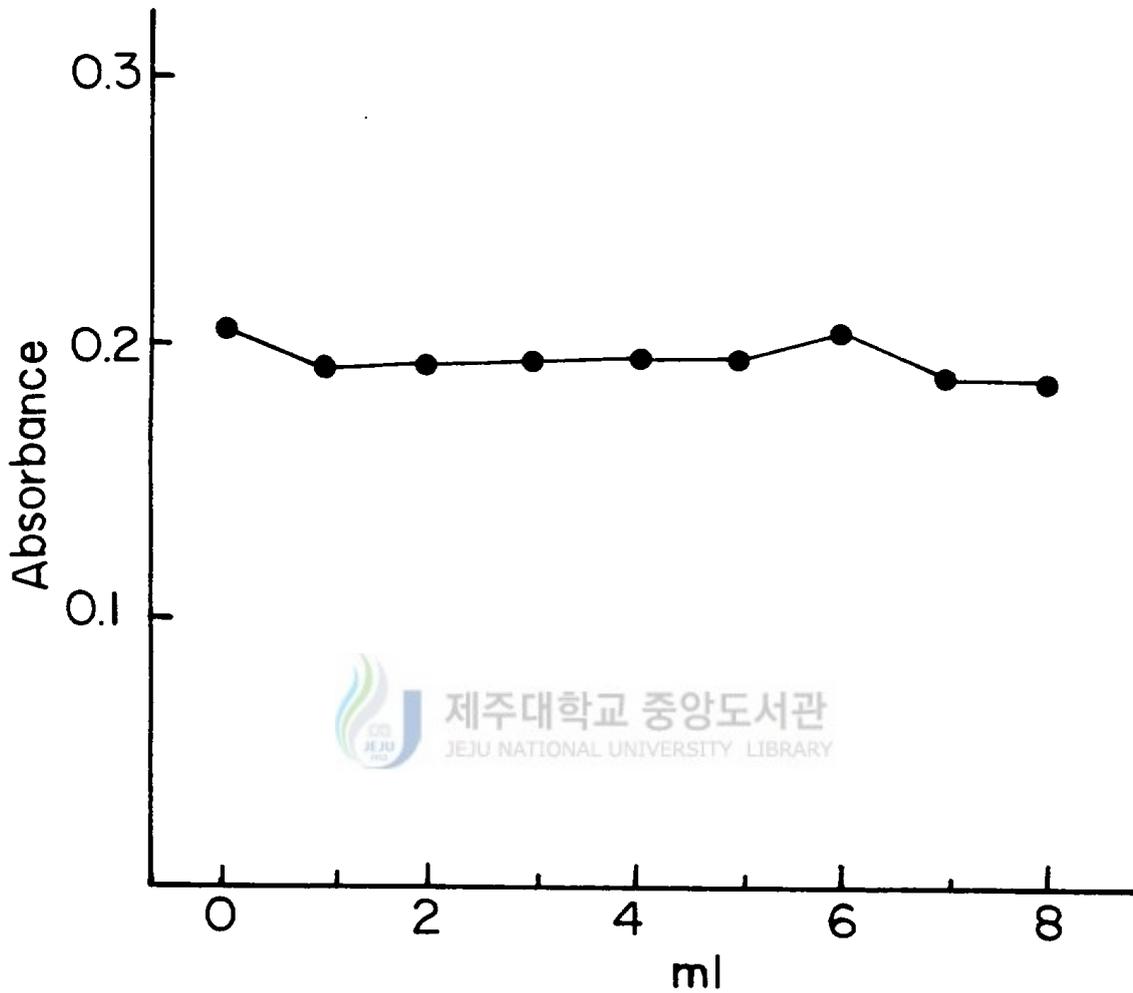


Fig. 7. Effect of addition of acetone on absorbance

Add: 0.3 %  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  soln. 4 ml  
 6 %  $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  soln. 4 ml

### 7. Triton X-100 과 Acetone 의 同時 添加에 따른 影響

0.3 % 티오시안산 제 2 수은 용액 2 ml 와 4 ml 를 각각 加한 溶液에 6 % 황산제 2 철암모늄 용액 4 ml , Tritone X - 100 1 ml 를 添加 시켰을 때 Acetone 의 添加量에 따른 吸光度의 影響을 검토한 結果는 그림 8 에 나타내었다.

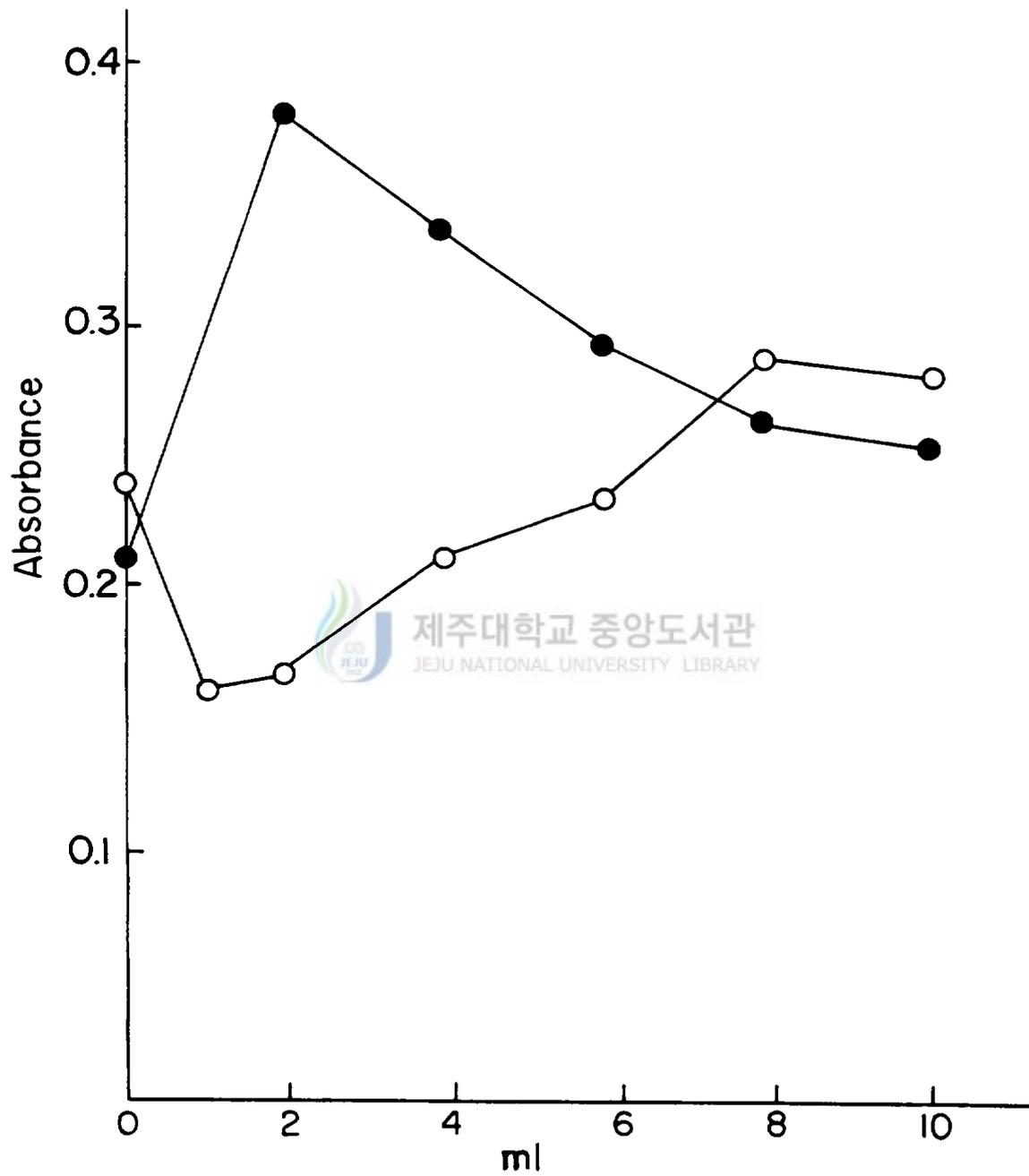


Fig. 8. Effect of 1 ml addition of Triton X-100 and acetone on absorbance

- : 0.3%  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , 2 ml
- : 0.3%  $(\text{SCN})_2$ , 4 ml  
and 6%  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ , 4 ml

티오시안산 제 2 수은용액을 2 ml 添加한 경우는 Acetone 을 添加했을 때 吸光度가 많이 減少되나 添加量이 增加할 수록 吸光度가 增加되어 Acetone 의 添加量이 8 ml 일때 最大 吸光度를 나타내었다. 그러나 티오시안산 제 2 수은용액을 4 ml 添加하였을 때는 Acetone 의 添加量이 2 ml 일 때 最大 吸光度를 나타내었다가 Acetone 의 添加量이 增加 될수록 吸光度는 減少하는 현상을 나타내었다.

위의 최적조건을 선택하여 作成한 檢量線을 그림 9에 나타내었다. 티오시안산 제 2 수은용액 2 ml, 황산제 2 철암모늄용액 4 ml, Tritone X-100 1 ml 및 Acetone 8 ml를 加하여 檢量線을 作成하였더니 그림 9의 I과 같이 염화물이온 약 13mg/l까지 Lambert-Beer의 法則이 適用되었다. 한편 티오시안산 제 2 수은용액 4 ml, 황산제 2 철암모늄용액 4 ml, Triton X-100 1 ml 및 Acetone 2 ml를 加하여 檢量線을 作成하였더니 그림 9의 II와 같이 感度は 높으나 直線에 가까운 曲線을 이룬다.

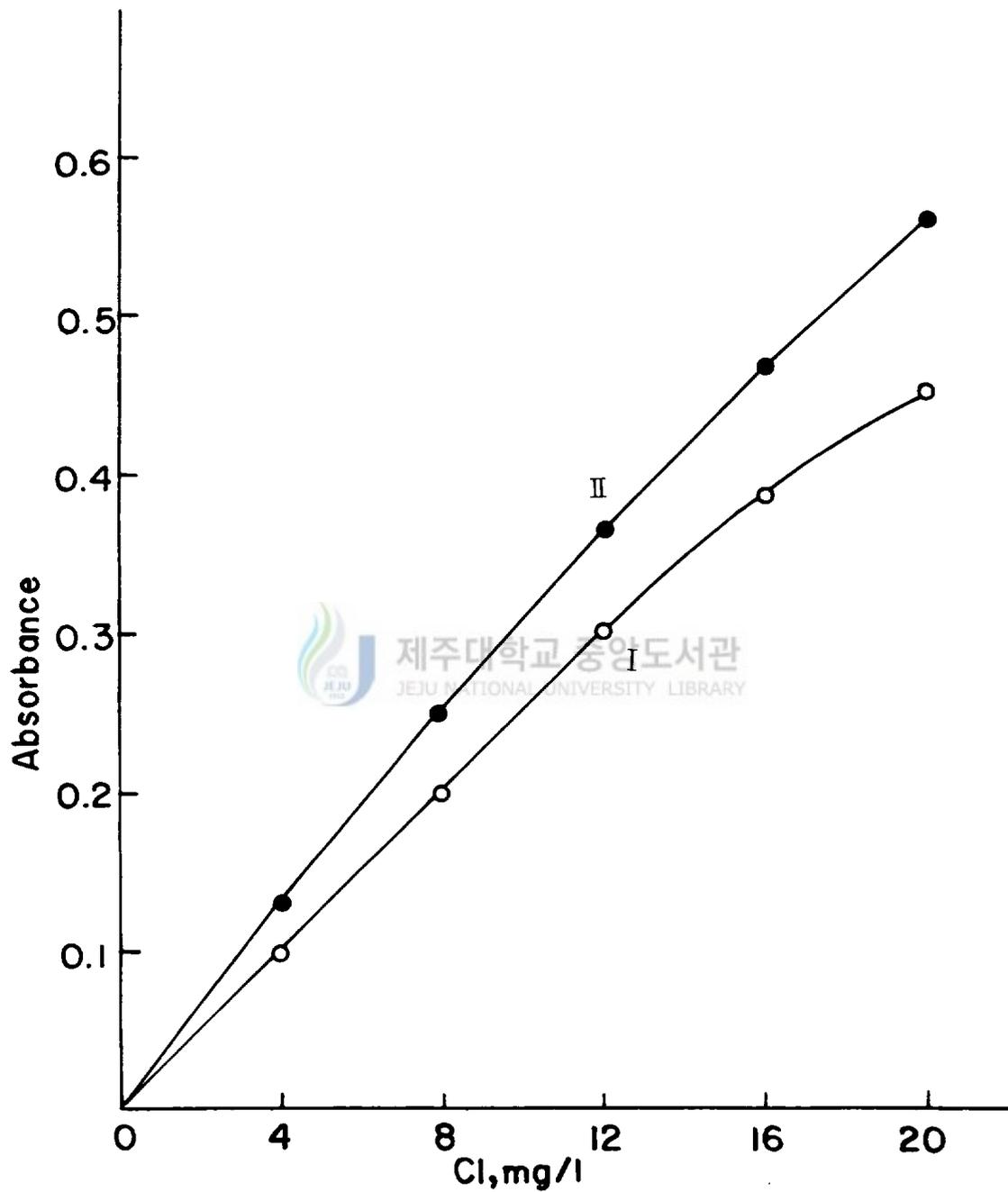


Fig. 9. Calibration curve

- : 0.3%  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  2ml, Acetone 8ml
- : 0.3%  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  4ml, Acetone 2ml  
and 6%  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  4ml, Triton x-100 1ml

## 8. 呈色の 安定性の 検討

철(III) - 티오시안산 錯體 形成을 利用하는 염화물이온의 定量方法은 에칠 알콜과 窒酸의 作用에 依하여 長時間 放置할 경우 呈色の 安定성이 없고 溫度의 影響을 받으며 할로겐 화물, 티오황산이온 및 아질산이온 등이 定量을 放害한다 (內海, 1952; Nakayama 등, 1960; 友成, 1962; 松尾等, 1966). 따라서 改良法の 呈色 安定性を 検討하기 위하여 放置時間에 따른 吸光度의 變化, 溫度에 依한 影響 및 共存이온의 影響에 대하여 検討하였다.

### 8-1. 放置時間에 따른 影響

改良 方法에 따라 試料를 發色시킨 다음 放置時間에 따른 吸光度의 變化를 檢査하여 그 結果를 그림 10에 나타내었다. 發色後 吸光度가 조금씩 增加되어 30~50分 사이에 最大 吸光度를 나타내었다가 그후 조금씩 吸光度가 減少하는 경향이 보이나 全體的으로는 120分까지 呈色이 比較的 安定하였다. 發色시킨 다음 약 10分정도 경과되면 거품이 가라앉아 吸光度를 測定할 수 있었다.

### 8-2. 溫度의 變化에 따른 影響

溫度에 따른 吸光度의 變化를 표 1에 나타내었다. 25℃ 以上の 溫度에서는 Blank 값이 높고 吸光度가 다소 낮으나 15~22℃ 溫度에서는 吸光度의 差가 없었다.

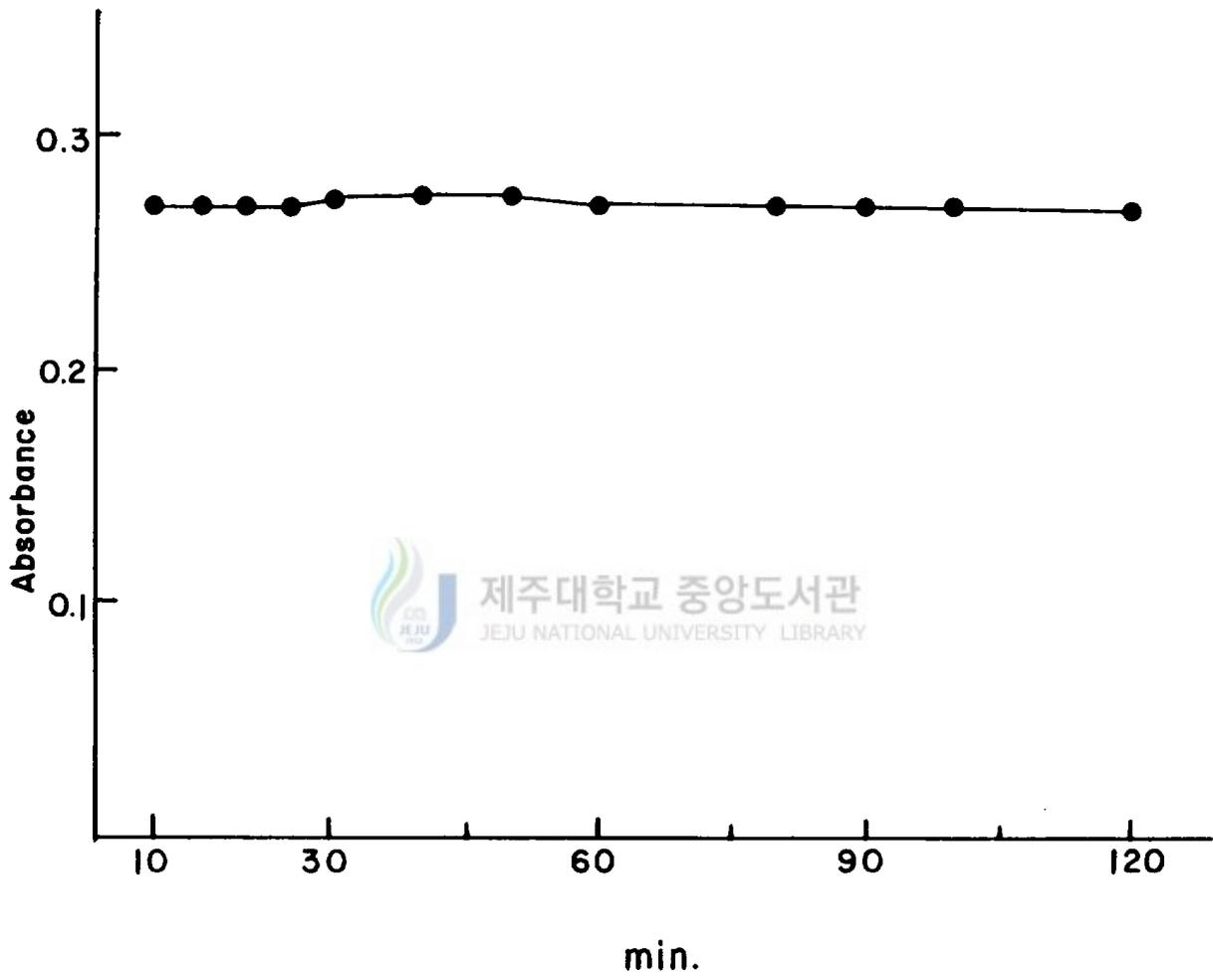


fig.10. Effect of standing time on absorbance

Table 1. Effect of temperature on absorbance

Absorb.	Temp. (°C)			
	15	20	22	25
Ab. (Cl <sup>-</sup> , 0 mg/l)	0.238	0.267	0.272	0.286
As. (Cl <sup>-</sup> , 12mg/l)	0.512	0.538	0.545	0.550
As. - Ab.	0.274	0.271	0.273	0.264

Absorbance was measured at 10 minutes after the coloration

Ab: Absorb. of blank      As: Absorb. of sample

### 8-3. 共存 이온의 影響

內海(1952)의 方法은 鹵素이온, 티오황산이온 및 아질산이온 등의 共存이온이 염화물이온의 定量을 妨害한다고 하였다. 그래서 共存이온에 대한 影響을 調査한 結果를 內海(1952)의 結果와 함께 표 2에 나타내었다.

K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 같은 이온들은 1,000 mg/l 共存하더라도 影響을 미치지 않는다. ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, BO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 같은 이온 들은 100 mg/l 共存하더라도 影響이 없으며 Fe<sup>3+</sup> 는 높은 濃度에서 發色을 增加시켜 影響을 나타내나 100 mg/l 정도 共存하는 경우에는 妨害를 나타내지 않는다. Co<sup>2+</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cu<sup>2+</sup> 이온은 100 mg/l 共存하더라도 다소 妨害하나 河川水에 存在하는 정도의 量으로 는 影響을 미치지 않는다. 內海(1952)의 方法에서 妨害를 나타내었던 F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온은 10 mg/l, 그리고 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온은 5 mg/l 정도 共存하더라도

影響이 없었다.  $I^-$ ,  $Br^-$  이온은 內海 (1952) 의 方法과 마찬가지로  $10 \mu g/l$  共存하더라도 影響을 미친다.

Table 2. Uninfluenced ions and influenced ions

Ion added	Diverse ions					Remark
1000 $mg/l$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Al^{3+}$	$SO_4^{2-}$	
100 $mg/l$	$ClO_3^-$	$Ba^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$		
	$Pb^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Ni^{2+}$	$BO_2^-$		
	$CH_3COO^-$	$PO_4^{3-}$	$NH_4^+$	$SiO_3^{2-}$		Usumi (1952)
	$Fe^{3+}$	* $Co^{2+}$	* $BrO_3^-$	* $IO_3^-$		
	* $Cu^{2+}$					
10 $mg/l$	* $F^-$	* $NO_3^-$				
5 $mg/l$	* $NO_2^-$	* $S_2O_3^{2-}$				
10 $\mu g/l$	* $I^-$	* $Br^-$				
10 $mg/l$	$F^-$	$NO_3^-$				
5 $mg/l$	$NO_2^-$	$S_2O_3^{2-}$				Author
10 $\mu g/l$	$I^-$	$Br^-$				

\* Influenced ions.

## 摘 要

水中의 鹽化物이온을 定量하는 方法으로 지금까지 널리 利用되어 온 內海의 方法은 檢量線이 Lambert-Beer의 法則에 適用되지 않을 뿐만 아니라 共存이온과 溫도의 影響을 받아 水中의 微量 鹽化物이온을 正確하게 定量하기 곤란하였다. 그래서 0.3% 티오시안산 제 2 수銀溶液 2 ml와 6% 황산제 2 철암모늄溶液을 4 ml 添加하고 TritonX-100 1 ml와 Acetone 8 ml를 正確히 添加하여 發色 10分後 460nm에서 吸光度를 測定하여 0~13 mg/l 範圍까지의 鹽化物이온이 Lambert-Beer의 法則에 適用되는 定量方法을 얻었다. 이 方法은 플루오르화물, 질산이온, 아질산이온, 티오황산이온의 影響을 거의 받지 않고 放置時間에 따른 變化도 적다. 다만 發色後 放置시킬 때 溫度가 높으면 感도가 다소 減少되는 경향이 있으나 15~22℃의 溫度範圍에서는 感도가 좋았다.

## 謝 辭

本 研究를 指導하여 주신 朴吉淳 教授님 그리고 本 論文을 校閱하여 주신 金洙賢 教授님, 宋大鎭 教授님 또한 많은 助言을 주신 姜永周 教授님, 金在河 教授님, 河璉桓 教授님께 衷心으로 謝意를 表하며, 많은 도움을 주신 최영찬 선생님과 저의 學業을 위해 뒤를 돌봐주신 父母님과 本 研究를 위하여 誠心껏 도와주신 여러분께 眞心으로 感謝를 드립니다.



## 参 考 文 献

- 崔相. 1972. 漢江의 汚染度. 韓國海洋化學會誌, 7: 33 - 43.
- Clarke, F. E. 1950. Determination of chloride in water. Anal. Chem., 22: 553 - 555.
- Domask, W. C., K. A. Kobe. 1952. Mercurimetric determination of chlorides and water-soluble chlorohydrins. Anal. Chem., 24: 989-993.
- Gorden, H. T. 1952. Colorimetric Microdiffusion determination of chloride. Anal. Chem., 24: 857-862.
- 半谷高久. 1960. 水質調査法. 丸善株式會社, 日本, 東京. pp.227-232.
- 服部只雄, 黒羽敏明. 1964. 微量鹽素の間接吸光光度定量法. 分析化學, 13: 749-753.
- 服部只雄, 黒羽敏明, 澁谷晟二. 1964. 抽出吸光光度法による金屬ウラン中の微量鹽素の定量. 分析化學, 13: 853-856.
- Hayashi, K., Y. Sasaki, K. Ito. 1972. Spectrophotometric determination of iron with pyrrolidinecarbodithioic acid. 分析化學, 21: 1338-1343.
- 林謙次郎, 佐藤恭子, 越智正子. 1975. ピロリジンジチオカルバミン酸及び界面活性劑を用いるオスミウムの吸光光度定量. 分析化學, 24: 156-160.
- 林謙次郎. 1977. 界面活性劑の分析化學への應用. ぶんせき, 2: 119-120.
- Hayashi, K., Y. Sasaki, S. Tagashira, K. Harada, K. Okamura. 1978. Spectrophotometric determination of iron (III) with thiocyanate and nonionic surfactant. 分析化學, 27: 338-342.

堀雅宏, 小林義隆. 1983. 鹽化物イオン電極を用いる鹽化物イオンと次亞鹽素酸の逐次定量. 分析化學, 32:75-78.

石井秀樹, 渡邊寛人. 1977. 2-(2-チアゾリルアゾ)-5-ジメチルアミノフェノールとトリトン X-100 を用いるニッケルの吸光光度定量. 分析化學, 26:86-90.

Ishii, H., J. Miura, H. Watanabe. 1977. Extraction of nickel with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol into nonionic surfactant as solvent. 分析化學, 26:252-256.

北野康. 1955. 硝酸アルカリ飽和溶液中の微量鹽素イオンの定量法. 分析化學, 4:38-39.

Kolthoff, L. M., S. Bruckenstein. 1969. Quantitative chemical analysis. Fourth Edition, The Macmillan Company, London. pp.720-724. pp.943.

Lee, Y. K. 1970. Geochemical investigation in contaminated river waters(part III). 大韓化學會誌, 14:243-255.

Lee, Y. K., K. J. Whang. 1972. Geochemical investigation of contaminated river water(part IV). 大韓化學會誌, 16:219-227.

松尾博, 茶木正吉, 原茂樹. 1966. ゼフィラミンによる鐵(III)の吸光光度定量法. 分析化學, 15:692-695

Mor, E. D., A. M. Beccaria, G. Poggi. 1978. The spectrophotometric determination of traces of chloride in corrosion products. Anal. Chim. Acta., 99:361-364.

Nakayama, T., T. Amako, A. Hirono. 1960. Method of rapid analysis for

iron in high purity titanium slag. 分析化學, 9:119-122.

長澤佳態, 木島敬二. 1964. 工場排水中の鹽素定量法に関する實驗. 分析化學, 13:12-31.

檜崎久武, 藤原鎮男. 1962. ポリエチレン中の鹽化物イオンの比色定量. 分析化學, 10:1060-1061.

野村俊明, 小松壽美雄. 1969. メチルチモールブルー水銀(II)錯體を利用する鹽素, 臭素およびヨウ素イオンの吸光光度定量. 日本化學雜誌, 90:168-171.

日本分析化學會北海道支部. 1971. 新版水の分析. 化學同人, 東京. pp.206-208.

吳英敏, 申東英. 1978. Zeolite 性質研究. 東亞論叢. pp. 87-101.

Oh, Y. M. 1979. Wastewater treatment using natural adsorbent. 東亞論叢, 16:25-107.

Okawa, S., B. Kominami, A. Kawase. 1984. EDTA titration of zinc with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol indicator in the presence of a surface active agent as a solubilization agent. 分析化學, 33:63-65.

大倉與三郎. 1963. 鐵のチオシアン酸發色, 酢酸エチル抽出による定量法の検討. 分析化學, 12:279-283.

Sichere, M. C., C. Fabien, Z. Gianmaria, 1978. Dosage par fluorescence X du chlore et du brome dans les eaux naturelles, les saumures et les evaporites. Anal. Chim. Acta., 98:299-306.

新海重行. 1955. 水かラス中の酸化第二鐵の比色定量法について. 分析化學, 4:37-38.

Slanina, J., F. Bakker, A. Bruyn-Hes, J. J. Möls. 1980. A computer-

controlled multichannel continuous flow analysis system applied to the measurement of nitrate, chloride and ammonium ions in small samples of rain water. *Anal. Chim. Acta.*, 113:331-342.

Smith, R. E. 1983. Determination of chloride in sodium hydroxide and in sulfuric acid by ion chromatography. *Anal. Chem.*, 55:1427-1429.

孫石基. 1982. 漢江支流河川水中의 汚染物質에 對하여. 成均館大學校 碩士學位 請求論文, 成均館大學校.

鈴木俊雄, 澤由清, 外林武. 1982. 非イオン性界面活性劑を抽出試薬とする金屬イオンの液-液抽出. *ぶんせき*, 3:179-181.

Suzuki, Y., S. Imai. 1983. Colorimetric determination of gaseous chloride in atmosphere utilizing azo dye-forming reaction. *分析化學*, 32:313-317.

Swift, E. H., G. M. Arcand, R. Lutwack, D. J. Meier. 1950. Determination of chloride. *Anal. Chem.*, 22:306-308.

Tajima, N., M. Kurobe. 1960. Colorimetric determination of iron in tin-base babbitt metal using methyl isobutyl ketone extraction. *分析化學*, 9:399-402.

Tomiyaama, T., E. Hosokawa. 1950. Studies on micro-chemical methods for chloride in water. *日本水産學會誌*, 15:577-580.

友成明久. 1961. 硝酸水銀(III) -ジフェニルカルバゾン-ベンゼン抽出法による微量鹽素イオンの新吸光光度定量法. *日本化學雜誌*, 82:864-865.

友成明久. 1962 a. 微量鹽素イオンの光度定量法の改良. *日本化學雜誌*,

83:693-695.

友成明久. 1962 b. 多量臭化物中の微量鹽化物の光度定量法. 日本化學雜誌, 83:696-698.

内海諭. 1952. チオシアン酸鹽を用いる新比色定量法 (第1~2報). 日本化學雜誌, 73:835-841.

内海諭, 奥谷忠雄. 1964. 1ppm 以下の鹽素イオンの吸光光度定量法. 日本化學雜誌, 85:543-547.

Watanbe, H., H. Matsunaga. 1976. Spectrophotometric determination of nickel with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol and surfactant. 分析化學, 25:35-39.

渡邊寛人, 三浦潤一郎. 1976. 1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトールと非イオン性界面活性劑を用いるニッケルの吸光光度定量法におけるマスクング劑の選擇. 分析化學, 25:667-670.

渡邊寛人, 三浦潤一郎. 1977. ジチゾンと界面活性劑を用いる銅の二波長吸光光度定量. 分析化學, 26:196-198.

Watanabe, H., H. Tanaka. 1977. Dual-wavelength spectrophotometric determination of magnesium (II) with xylydyl blue I and nonionic surfactant. 分析化學, 26:635-636.

元鍾勳, 朴吉淳. 1973. 海水汚染源 追跡子로서의 플루오르化物이온 및 鎭海灣의 플루오르化物이온 濃度分布. 韓國海洋學會誌, 8:9-21.

元鍾勳, 梁漢變. 1976. 洛東江 勿禁舊取水場 上水道源水の 鹽化이온 鎂濃度 濃度の 年間變動에 對하여 (1974 - 1975). 韓國水産學會誌, 11:103-109.

---

Zaitso, T., M. Maehara, K. Tôei. 1984. Flow injection analysis by using turbidimetry for chloride in river water. 分析化學, 33:149-153

