

水中의 微量 鹽化物이온의 吸光光度定量

朴吉淳 · 張德相
(濟州大學校 食品工學科)

Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Chloride in Water.

Kil-soon PARK and Duk-sang JANG

(Department of Food Science and Technology, Cheju National University)

Since conventional Usumi's method which is presently being used is not in accordance with Lambert-Beer's law and sensitivity is decreased due to diverse ions and temperature, it is rather desirable to design a new method in determining the micro amount of chloride in water.

Hence, a simple and accurate spectrophotometric method for micro-chloride determination was developed using Triton X-100 and acetone.

The procedure is as follows. Sample which contains less than 13 mg/l of chloride ion is taken in a stoppered reaction flasks, and 2 ml of 0.3% mercuric thiocyanate, 4 ml of 6% ferric ammonium sulfate, 1 ml of Triton X-100, and 8 ml of acetone are added. Allowed to stand at room temperature for 10 minutes. The absorbance of the colored solution is measured at 460nm with a 10 mm cell against the reagent blank.

This method is in accordance with Lambert-Beer's law in the range of 0 to 13 mg/l in chloride ion concentrate and no interference is detected by fluoride, nitrate, nitrite and thiosulfate. It is not discolored by standing time. Although the sensitivity is decreased by increasing of temperature it is rather accurate at the range of 15-22 °C.

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

緒 論

現在까지 河川水 및 地下水 등의 鹽化物이온을 定量하는 데 널리 利用되어온 內海(1952)의 方法은, 鹽化物이온과 티오시안산 제 2 수은을 反應시킬 때 遊離되

는 티오시안산이온은, 鐵(III) 이온이 反應系內에 있으면 이와 反應하여 철(III)-티오시안산 錯體가 形成되는 것을 利用하여 鹽化物이온을 間接 定量하는 方法이다. 이 方法은 Lambert-Beer의 法則이 適用되지 않으므로 水中의 微量 鹽化物이온을 精確하게 定量하기 어려웠다. 그뿐만 아니라 철(III)-티오시안산 錯體 물

色은 酸의 種類와 濃度 및 티오시안산 이온이나 철(III) 이온의 濃度變化에 따라서도 영향을 받으며, 放置時間, 光線, 溫度의 영향도 받는다(內海, 1952; 友成, 1962 a; 大倉, 1963; 松尾等, 1966). 그래서 發色 安定劑로 아세톤, 과황산암모늄 등을 사용하기도 한다(中山等, 1960; 新海, 1955).

最近 分析化學 등에서 널리 利用(林, 1977)되고 있는 폴리에틸렌글리콜 및 그 誘導體인 非이온성 界面活性劑는 錯體를 可溶化하여 吸光度를 增加시키는데, 특히 Triton X-100 [Alkyl-aryl-polyethyleneglycol, $C_8H_{17}C_6H_4O(EO)_nH$]으로 可溶化시켜 얻은 溶液의 呈色은 安定하다(林, 1977; 林 등, 1978). 또 Triton X-100의 添加로 吸光度가 현저히 增加한다는 사실을 利用한 定量 例도 많다(石井와 渡邊, 1977; 渡邊와 松永, 1976; 渡邊와 三浦, 1976, 1977; 林와 佐佐木, 1972; 林 등, 1975; 渡邊와 田中, 1977; 小川 등, 1984). 또한 철(III)-티오시안산 錯體에 Triton X-100을 첨가하면 呈色의 安定化, 感度의 향상, 共存鹽의 妨害를 감소시키는 등의 效果가 있다고 林 등(1978)은 보고하였다. 그래서 티오시안산제 2수은과 아세톤 및 Triton X-100의 첨가에 따른 吸光度 變化와 呈色의 安定性 등을 검토하여, 鹽化物이온 濃度 13 mg/l 정도까지 Lambert-Beer의 法則에 적용되는, 종래의 方法보다 간편하고 정확하게 水中의 鹽化物이온을 定量할 수 있는 方法을 얻었기에 보고하고자 한다.

試藥 및 裝置

1. 試藥

鹽化物이온 標準溶液: 特級 염화칼륨을 110 °C에서 약 2時間 乾燥시킨 후 데시케이터에서 放冷시킨 다음, 2.103g을 精確히 달아 물에 용해시켜 精確하게 1 l로 했다(Cl^- 1mg/ml).

티오시안산제 2수은溶液: 特級 티오시안산 제 2 수은 0.3g을 特級 에틸 및 메틸 알코올 100ml에 각각 溶解시켰다.

황산제 2철암모늄溶液: 特級 황산제 2철암모늄 6g을 6N 질산 100ml에 溶解시켰다.

6N 질산: 特級 濃窒酸 90ml를 물 110ml에 稀釋시켰다.

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

아세톤: 特級을 그대로 使用하였다.

2. 裝置

分光光度計: 吸收曲線의 測定에는 Pye Unicam製 分光光度計 SP 8-400型을 使用하였고, 그밖의 吸光度 測定에는 Bausch & Lomb製 Spectronic-20을 使用하였다.

結果 및 考察

1. 定量方法

0~130 μg의 鹽化物이온을 含有한 試料溶液 10ml에 티오시안산제 2수은용액 2ml, 황산제 2철암모늄용액 4ml, Triton X-100 1ml 및 아세톤 8ml를 精確히 가하여 잘 흔들어 混合시킨 다음 10分間 放置 後 10mm 셀을 使用하여 바탕시험한 것을 對照로 450~480 nm에서 吸光度를 測定한다. 이 方法은 試藥의 첨가 順序가 바뀌더라도 呈色에는 影響이 없다.

2. 吸收曲線

鹽化物이온 10mg/l 溶液을 使用하여 上記의 定量 方法으로 呈色시키고 바탕시험한 것을 對照로 400~600 nm에서의 吸收를 測定한 結果 그림 1과 같다. 最大 吸收는 464 nm 부근에서 나타났다. 이것은 內海(1952) 方法의 것과 비슷하다. Spectronic-20을 使用할 때에는 460 nm에서 吸光度를 測定하였다.

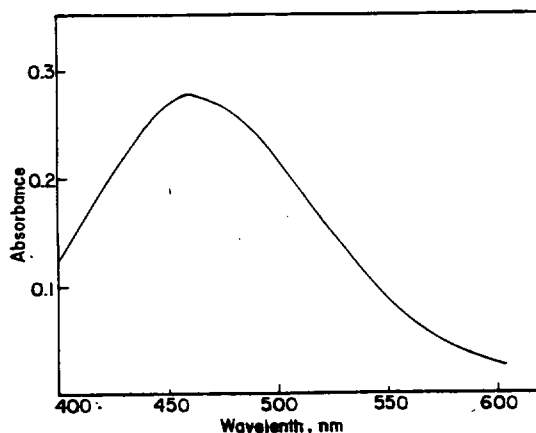


Fig. 1. Absorption spectrum.

3. 황산제2철암모늄溶液的 調製用 窒酸 濃度의 영향

황산제2철암모늄溶液은 中性에서 加水分解를 일으키기 때문에 酸性으로 保存하여야 하고(松尾등, 1966), 또 철(III)-티오시안산 錯體는 强酸性에서 安定된 發色을 한다고 한다(田島와 黑邊, 1960). 또 林등(1978)을 철(III)-티오시안산 錯體形成은 酸의 種類와 濃度의 영향을 받으나, Triton X-100을 添加하면 酸의 種類에 따라 吸光度에 미치는 영향이 없다고 보고하였고, 內海(1952)는 鹽化物이온 定量에 이용되는 철(III)-티오시안산 錯體形成에는 窒酸이 가장 適當하다고 하였다. 그래서 試料水에 各各 다른 濃度의 窒酸에 溶解시킨 황산제2철암모늄溶液 4ml와 티오시안산제2수은溶液 2ml, Triton X-100 및 아세톤 8ml를 가한 다음 吸光度를 測定한 結果는 그림 2와 같다. 窒酸의 濃度가 증가하면 吸光度도 증가하나 窒酸 濃度가 5~7N 범위내에서 吸光度가 가장 높고 바탕시험값이 낮다. 7N 이상에서는 吸光度가 약간 감소된다. 따라서 本 實驗에서는 황산제2철암모늄을 6N 窒酸에 溶解시켰다.

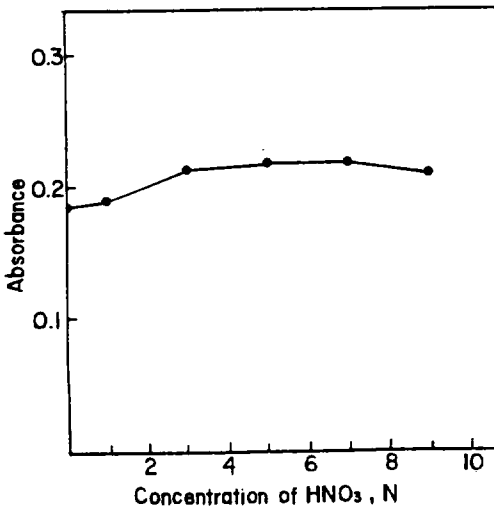


Fig. 2. Effect of HNO₃ concentration on (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ solution.

4. 티오시안산제2수은溶液의 添加에 따른 영향

鹽化物이온 12mg/l인 용액 10ml에 황산제2철암모늄溶液 4ml, 에틸알코올에 溶解시킨 티오시안산제2수은溶液을 1~7ml 첨가시켰을 때의 吸光度를 測定

한 結果는 그림 3과 같다. 티오시안산제2수은溶液은 4ml 첨가하였을 때 最大 吸光度를 나타내었다.

友成(1962a)는 메틸알코올이 티오시안산제2수은의 溶解度를 상승시키고 發色도 安定하다고 하였다. 그래서 메틸알코올과 에틸알코올에 용해시킨 티오시안산제2수은溶液을 各各 4ml씩 가하여 發色시킨 후 吸光度를 測定하여 그림 4와 같은 檢量線을 얻었다. 티오시안산제2수은을 메틸알코올에 溶解시켜 사용하는 경우의 吸光度가 약간 높으나 큰 차이는 없다.

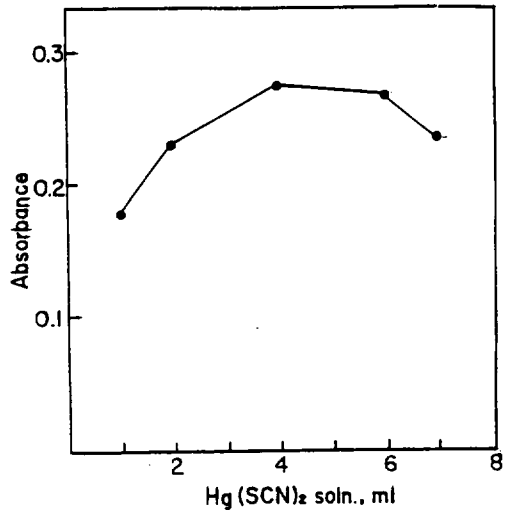


Fig. 3. Effect of addition of Hg(SCN)₂ solution.

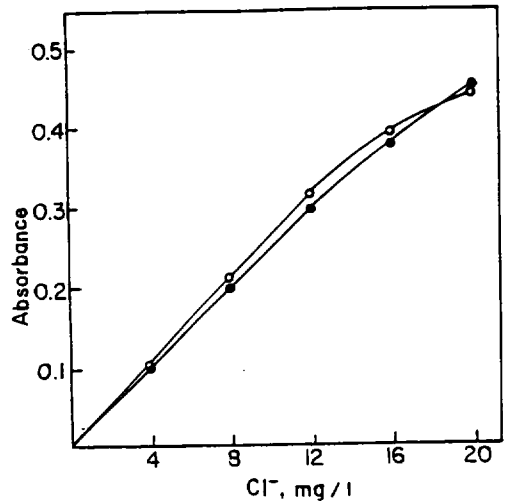


Fig. 4. Calibration curve
○—○ : methanol
●—● : ethanol

5. 界面活性劑 添加에 따른 영향

鹽化物이온 12mg/l인 용액 10ml에 티오시안산제 2 수은溶液 4ml, 황산제 2 철암모늄溶液 4ml, 황산제 2 철암모늄溶液 4ml 첨가한 다음 Triton X-100의 첨가에 따른 吸光度의 變化를 검토하여 그림 5에 나타내었다. Triton X-100를 첨가하지 않았을 때보다 첨가했을 때의 吸光度가 약간 낮았다. 그런데 첨가량이 1~5ml 사이에서는 吸光度 變化가 나타났으나 그 變化幅이 크지 않으므로 첨가량을 1ml로 정하였다.

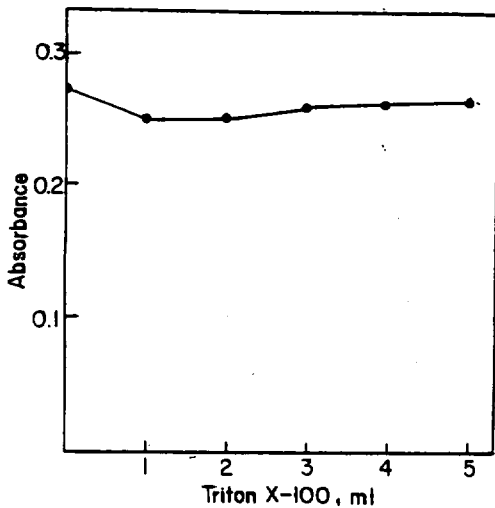


Fig. 5. Effect of addition of Triton X-100.

6. 아세톤등의 添加에 따른 영향

發色 安定劑로 효과가 있는 과황산암모늄과 아세톤 (中山등, 1960)의 첨가에 따른 영향을 검토하였다. 鹽化物이온 12mg/l인 용액 10ml에 티오시안산제 2 수은溶液 4ml와 황산제 2 철암모늄溶液 4ml를 첨가시킨 다음 아세톤 첨가량에 따른 吸光度의 變化를 檢討하였는데 그 結果는 그림 6과 같다. 아세톤의 첨가량에 따른 영향은 그다지 없으나 8ml 이상을 첨가하면 溶液이 현탁되어 吸光度의 測定이 곤란하였다.

과황산암모늄의 添加는 本 實驗에서 發色安定劑로서의 효과가 없었다.

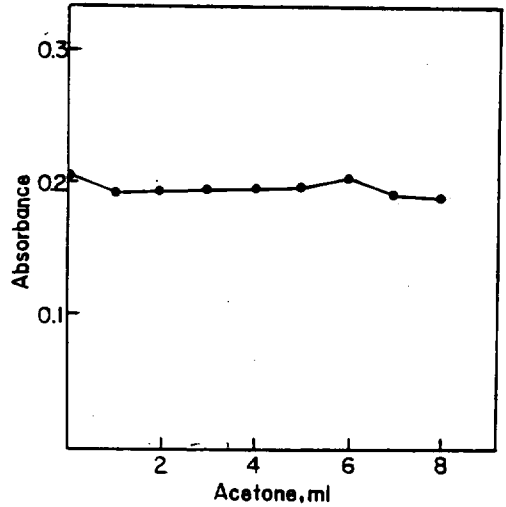


Fig. 6. Effect of addition of acetone

7. Triton X-100과 아세톤 同時添加에 따른 영향

鹽化物이온 12mg/l인 용액 10ml에 티오시안산제 2 수은溶液 2ml와 4ml를 各各 가한 다음 황산제 2 철암모늄溶液 4ml, Triton X-100 1ml를 가한 다음 아세톤의 첨가량에 따른 영향을 검토하여 그림 7에 나타내었다. 티오시안산제 2 수은溶液 2ml 첨가한 경우 아세톤을 첨가하면 일단 吸光度가 감소되었다가

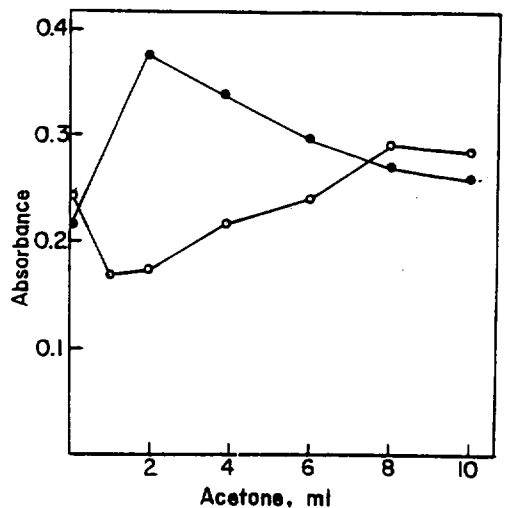


Fig. 7. Effect of 1ml addition of Triton X-100 with different amount of acetone.

아세톤의 첨가량이 增加될수록 吸光度가 增加되어 8 ml 첨가했을 때 最大 吸光度를 나타내었다. 그러나 티오시안산제 2수은溶液 4ml 첨가하였을 때는 아세톤의 첨가량이 2ml 일때 最大 吸光度를 나타내었다가 아세톤 量이 增加될수록 吸光度는 감소하였다.

위의 두가지 最適條件을 선택하여 作成한 檢量線은 그림 8 과 같다. 티오시안산제 2수은溶液 2ml, 황산제 2철암모늄 4ml, Triton X-100 및 아세톤 8ml 를 가하여 얻은 檢量線은 그림 8의 I과 같이 Lambert-Beer의 法則이 適用되었다. 그래서 이것을 定量操作으로 정했다. 한편 티오시안산제 2수은溶液 4ml, 황산제 2철암모늄溶液 4ml, Triton X-100 1ml 및 아세톤 2ml 를 가하여 얻은 檢量線은 그림 8의 II와 같이 Lambert-Beer의 法則에 적용되지 않는 曲線이었다.

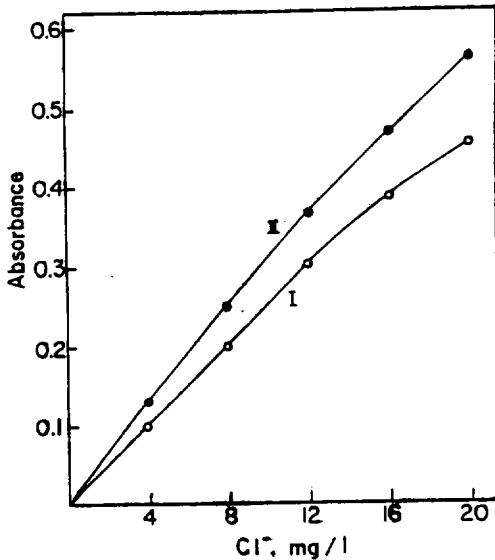


Fig. 8. Calibration curve
 ○—○: Hg(SCN)₂ 2 ml, Acetone 8 ml
 ●—●: Hg(SCN)₂ 4 ml, Acetone 2 ml

8. 呈色の 安定性的의 檢討

철(III)-티오시안酸 錯體 形成을 利用하여 鹽化物이온을 定量할 때 에틸알코올과 鹽酸의 作用에 의하여 長時間 放置하면 呈色の 安定性이 없어지고 溫度의 영향도 받는다. 그리고 할로겐화물, 티오황산이온 및 아질산이온이 共存하여도 영향을 받는다고(內海, 1952; 中山 등, 1960; 友成, 1962 b; 松尾 등, 1966) 하므로 本改量法의 呈色の 安定성을 검토하기 위하여 放置時間, 溫度 및 共存이온의 영향에 대하여 檢討하였다.

8-1. 放置時間에 따른 영향

1의 方法에 따라 試料를 發色시킨 다음 放置時間에 따른 吸光度의 變化를 그림 9에 나타내었다. 吸光度는 120분까지 比較的 安定하였다. 發色後 10分 정도 경과되어야 Triton X-100의 첨가에 의하여 생긴 거품이 가라앉아 吸光度를 測定할 수 있다.

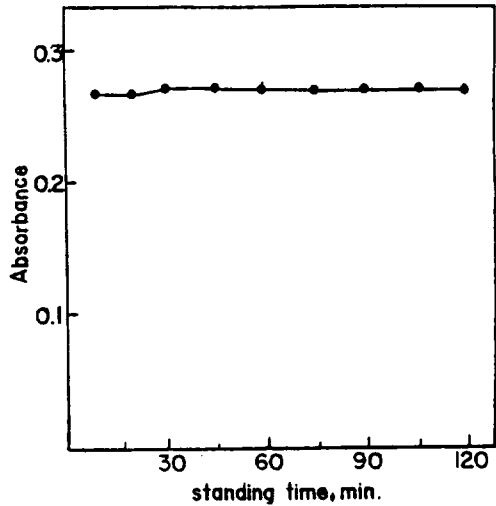


Fig. 9. Effect of standing time.

8-2. 溫度에 따른 영향

溫度에 따른 吸光度의 變化를 <表 1>에 나타내었다. 25℃ 이상의 溫度에서는 바탕시험값이 높고 試料의 吸光度는 다소 낮다. 그러나 15~22℃에서는 吸光度의 差는 없었다.

Table 1. Effect of temperature on absorbance

Temperature (°C)	15	20	22	25
Blank	0.238	0.267	0.272	0.286
Sample (Cl ⁻ , 12 mg/l)	0.512	0.538	0.545	0.550
Sample-Blank	0.274	0.271	0.273	0.264

Absorbance was measured at 10 minutes after the coloration

8-3. 共存이온의 영향

內海(1952)는 할로젠이온, 티오황산이온 및 아질산이온 등이 鹽化物이온의 定量을 妨害한다고 하였다. 그러나 本 方法에서는 內海方法에서 妨害를 나타내었던 플로오르화물이온과 窒酸이온은 10 ppm, 亞窒酸과 티오황산이온은 5 ppm 정도 共存하여도 영향이 없었다. 요오드화물이온과 브롬화물이온은 內海方法과 마찬가지로 10 ppb 정도 共存되어 있더라도 영향을 받았다. 그밖의 이온들은 天然陸水에 存在하는 정도의 量으로 는 영향이 없었다.

要 約

水中의 鹽化物이온을 定量하는 方法으로 널리 利用되어 온 內海의 方法은 檢量線이 Lambert-Beer의 法則에 適用되지 않고 共存이온과 溫度의 影響을 받아 微量의 鹽化物이온을 正確하게 定量하기 곤란하였다. 그래서 鹽化物이온 13mg/ℓ 이하의 용액 10 ml에 티오시안산제 2수은溶液(0.3%) 2 ml, 황산제 2철암모늄溶液(6%) 4 ml, Triton X-100 1 ml 및 아세톤 8 ml를 精確히 가하고 10 分間 發色시킨 다음 460 nm에서 吸光度를 測定하여 Lambert-Beer의 法則에 적용되는 定量方法을 얻었다. 이 方法은 溫度, 放置時間, 共存이온의 影響등도 적었다.

參 考 文 獻

林 謙次郎·佐佐木 義明·伊藤 恭子. 1972. 피로리진지티오텐카르바민酸を用いる鐵의 吸光光度定量. 分析化學, 21, 1338~1343.
 林 謙次郎·伊藤 恭子·越智 正子. 1975. 피로리진지티오텐카르바민酸及界面活性劑を用いる 오스미움의 吸光光度定量. 分析化學, 24, 156-160.
 林 謙次郎. 1977. 界面活性劑의 分析化學への 應用. ぶんせき, 2, 119~120.

林 謙次郎·佐佐木 義明·田頭 昭二·原田 京子·岡村 惠子. 1978. 티오텐카르바민酸鹽及 비이온性界面活性劑を用いる鐵(III)의 吸光光度定量. 分析化學, 27, 338~343.
 石井 秀樹·渡邊 寬人. 1977. 2-(2-아조릴아조)-5-메틸아민페놀과 트리톤 X-100을 用いる 니켈의 吸光光度定量. 分析化學, 26, 86-90.
 松尾 博·茶木 正吉·原 茂樹. 1966. 세피라민による鐵(III)의 吸光光度定量法. 分析化學, 15, 692~695.
 中山 強·尼子 恭·廣納 章. 1960. 高チタンスラグ中の鐵의 比色定量法. 分析化學, 9, 119~122.
 大川 眞一郎·小南 文四郎·川瀬 晃. 1984. 界面活性劑를 可溶化劑とする 1-(2-비리질아조)-2-나프톨指示藥による 亞鉛의 EDTA 測定. 分析化學, 33, 63~65.
 大倉 與三郎. 1963. 鐵의 티오텐카르바민酸發色, 酢酸에틸抽出による 定量法의 檢討. 分析化學, 12, 279-283.
 新海 重行. 1955. 水カラス中の 酸化第二鐵의 比色定量法について. 分析化學, 4, 37~38.
 田島 信雄·黒部 森司. 1960. 메틸이소프틸케톤抽出티오텐카르바민發色による 亞鉛의 定量. 分析化學, 9, 399~402.
 友成 明久. 1962a. 微量鹽素이온의 光度定量法의 改良. 日本化學雜誌, 83, 693~695.
 友成 明久. 1962b. 多量臭化物中の 微量鹽化物의 光度定量法. 日本化學雜誌, 73, 696~698.
 內海 諭. 1952. 티오텐카르바민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.
 渡邊 寬人·松永 秀樹. 1976. 1-(2-아조릴아조)-2-나프톨과 界面活性劑を用いる 니켈의 吸光光度定量. 分析化學, 25, 35-39.
 渡邊 寬人·三浦 潤一郎. 1977. 2-아조릴아조와 界面活性劑を用いる 銅의 二波長吸光光度定量. 分析化學, 26, 196-198.
 渡邊 寬人·田中 裕晃. 1977. 키리질 블루에트 비이온性界面活性劑を用いる 마그네슘의 二波長吸光光度定量. 分析化學, 26, 635-636.